

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITE DE NANCY

COLLECTION DES THESES DE LA FACULTE DES SCIENCES

PHYSIQUE

THESE

CONTRIBUTION
A L'ETUDE DE LA PYROLYSE CATALYTIQUE
DES HYDROCARBURES AROMATIQUES :
le craquage du toluène
en présence d'alumine, imprégnée ou non.

Présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par **André FRAMENT**

Ingénieur des Industries Chimiques

Attaché de Recherches au C.N.R.S.

soutenue le **Juin 1970**

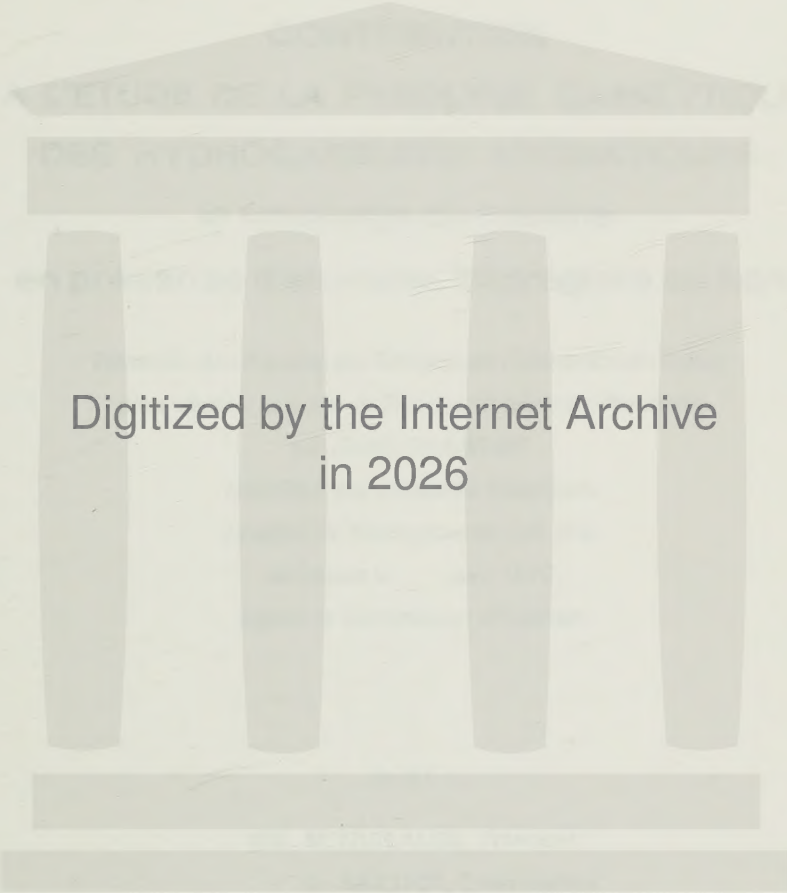
devant la Commission d'Examen

JURY :

MM. M. NICLAUSE, Président

J. BASTICK, Examineur

M. BASTICK, Examineur



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555807_0012

CONTRIBUTION
A L'ETUDE DE LA PYROLYSE CATALYTIQUE
DES HYDROCARBURES AROMATIQUES :
le craquage du toluène
en présence d'alumine, imprégnée ou non.

Présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par **André FRAMENT**

Ingénieur des Industries Chimiques

Attaché de Recherches au C.N.R.S.

soutenue le Juin 1970

devant la Commission d'Examen

JURY :

MM. M. NICLAUSE, Président

J. BASTICK, Examineur

M. BASTICK, Examineur



Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULT

Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY -
LAPORTE - EICHBORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL -
L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - LONGCHAMBON - LETORT - DODE -
GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN -
WAHL -

Maîtres de conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - M^{le} MATHIEU -

Professeurs

MM ROUBAULT	Géologie	GAYET	Physiologie
VEILLET	Biologie Animale	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie Théorique	*BASTICK	Chimie
BIZETTE	Physique	DUCHAUFOUR	Pédologie
GUILLIEN	Electronique	GARNIER	Agronomie
LEGRAS	Mécanique Rationnelle	NEEL	Chimie Org. Indus.
BOLFA	Minéralogie	BERNARD	Géologie Appliquée
NICLAUSE	Chimie	*CHAMPIER	Physique
FAIVRE	Physique Appliquée	*GAY	Chimie Biologique
AUBRY	Chimie Minérale	STEPHAN	Physique
COPPENS	Radiogéologie	*CONDE	Zoologie

MM	DUVAL	Chimie	*GOSSE	Mécanique Physique
	FRUHLING	Physique	*DAVOINE	Physique (ENS MIN)
	HILLY	Géologie	HORN	Physique (1er Cycle)
	LE GOFF	Génie chimique	*ROCCI	Géologie
	SUHNER	Physique Expér.	*Mme LUMER	Mathématique
	CHAPON	Chimie Biologique	DELPUECH	Chimie Physique
	HEROLD	Chimie Minér. Ind.	Mlle HUET	Chimie Physique
	SCHWARTZ B.	Exploitation Minière	BLAZY	Minéralogie Appliquée
	MALAPRADE	Chimie	N . . .	Chimie Biologique
	*MANGENOT	Botanique	N . . .	Mécanique Appliquée
	*WERNER	Botanique	N . . .	Méthodes Math. de la Physique
	EYMARD	Calcul Différ. & Int.	N . . .	Mécanique Rationnelle
	FELDEN	Physique		

(*) Professeur titulaire à titre personnel.

Professeurs sans chaire

Mme	BASTICK	Chimie P.C. Epinal	JANOT	Physique P.C. Epinal
MM	GUDEFIN	Physique	CACHAN	Entomologie appl. (ENSA)
	VUILLAUME	Psychophysiologie	JACQUIN	Pédologie & Chim.agri.
	FRENTZ	Biologie Animale	MAINARD	Physique M.P.
	MARI	Chimie (ISIN)	MARTIN	Chimie P.C.
	DEVIOT	Physique du solide	PAULMIER	Mécanique Expérimentale
	FLECHON	Physique P.C.	PROTAS	Minéralogie
	VIGNES	Métallurgie	RIVAIL	Chimie Appliquée (CUCES)
	JURAIN	Géologie C.B.G.	DE PAIX	Probabilités & Statistiques
	BALESDENT	Thermodynamique, Chimie Appliquée (ENSIC)		

Maîtres de conférences

MM	VILLERMAUX	Génie chimique	HILY	Mathématiques P.C.
	METCHE	Biochimie appliquée (Brasserie)	CASTRO	Chimie organique
	BAUMANN	Physique 1er Cycle	DEXHEIMER	Botanique
	DURAND	Physique	NOVERRAZ	Mathématiques
	GRANGE	Physique (ISIN)	TOURET	Géologie
	BAVEREZ	Chimie (ENSIC)	N . . .	Maths appliquées
	CHAMBON	Exploitation Minière (Mines)	N . . .	Mathématiques
	HUSSON	Physique (ENSEM)	N . . .	Mathématiques
	WEISSLINGER	Physique	N . . .	Physiologie animale
	GERL	Physique (ENSEM)	N . . .	Chimie (ENSIC)
	ROQUES	Chimie Minérale	N . . .	Laiterie (Ecole Lait.)
	FERRIER	Mathématiques	N . . .	Chimie organique
	GILORMINI	Mécan. Flui. (ISIN)	N . . .	Maths appliquées

Chargés d'enseignements

MM. AMARIGLIO - COEURE - DAVRAINVILLE - GIRARDEAU - OVAERT -
 RUYER - WEBER - PUJOL - SCHREIBER -

A mes Parents

A mon Epouse

A tous les miens

A mon Maître

Monsieur le Professeur J. BASTICK

Hommage respectueux

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué dans le laboratoire de Monsieur le Professeur J. BASTICK, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques.

Que notre Maître veuille agréer l'assurance de notre respectueux attachement et de notre profonde gratitude pour le soutien bienveillant qu'il nous a toujours accordé et pour les orientations qui ont rendu passionnantes ces recherches.

Notre reconnaissance va également à Madame M. BASTICK, Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy, pour l'intérêt qu'elle a constamment porté à notre travail et pour l'aide précieuse qu'elle nous a si souvent apportée à tous les stades de sa préparation.

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur M. PRETTRE, Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse, d'avoir accepté de parrainer nos travaux auprès du Centre National de la Recherche Scientifique sans l'appui matériel duquel ce travail n'aurait pas pu être mené à bien.

Nous prions Monsieur le Professeur M. NICLAUSE d'agréer nos remerciements pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider notre Jury d'Examen.

Nous tenons à dire à tous nos camarades de Laboratoire combien nous avons été sensibles à l'excellente ambiance et à l'esprit d'amicale coopération qui y règne grâce à eux. Nous remercions tout particulièrement Madame BOURBONNEUX, Messieurs ALAIS, DUPREZ, FERDRIN, HATIER, PERROT et ROQUES.

Nous remercions aussi Monsieur J. LELAURAIN et Mademoiselle A. CLAUDON pour l'aide efficace qu'ils nous ont apportée au cours de ce travail.

INTRODUCTION

Depuis longtemps, l'Industrie Pétrolière a été amenée à modifier la proportion des corps contenus dans les pétroles bruts. Elle a également pu préparer des hydrocarbures qui n'existaient pas dans les mélanges initiaux. Pour atteindre ce résultat, elle utilise divers procédés qui font appel à la catalyse.

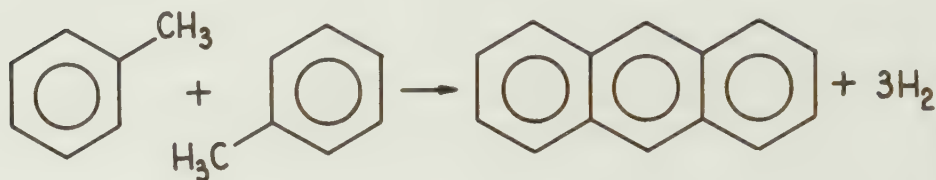
Parmi eux, la déshydrocyclisation a été étudiée dès 1939 par MATTOX et GROSSE (1) à (3). Elle permet d'augmenter l'indice d'octane des carburants en opérant des transformations comme celles du n-hexane en benzène ou du n-heptane en toluène. Comme on le voit, il se produit une cyclisation de la molécule et une déshydrogénation interne poussée. Cette transformation catalytique présente le très grand intérêt de valoriser des carburants en augmentant notablement leur indice d'octane.

A cet intérêt industriel s'ajoute un intérêt théorique : l'élucidation du mécanisme de cette catalyse. Des études nombreuses lui ont été consacrées. STEINER (4) et HANSCH (5) en ont présenté des mises au point. On a ensuite essayé d'utiliser des molécules marquées par le Carbone 14 (6) à (11). Les résultats concernent l'isomérisation du squelette carboné des produits de la catalyse mais ne donnent que peu de renseignements sur l'interaction du catalyseur avec les molécules d'hydrocarbures.

MATTOX et GROSSE avaient signalé par ailleurs (3) la formation possible de cycles aromatiques à partir des radicaux alcoyls d'alcoyl-aromatiques. Ce résultat est confirmé par les travaux de certains auteurs russes (12) et (13) parmi lesquels SHUIKIN et ERIVANSKAYA (14) qui obtiennent du phénanthrène et de l'anthracène à partir de n-butyl naphthalène.

Si une telle transformation rappelle encore la déshydrocyclisation de l'hexane

normal, le passage catalytique du toluène à l'anthracène (3) est différent car la réaction globale peut s'écrire :



Cette simplicité apparente nous a incité à entreprendre une étude plus approfondie qui, à notre connaissance, n'avait pas encore été abordée. En outre, au cours de ces dernières années, la chromatographie en phase vapeur s'est développée. Elle est, comme on le sait, un instrument puissant pour la séparation des constituants d'un mélange et son intérêt est encore accru par la sensibilité aux hydrocarbures du détecteur à ionisation de flamme. On peut donc se permettre d'abaisser le temps de contact avec le catalyseur en dessous d'une seconde alors que nos prédécesseurs en indiquaient un de l'ordre de la minute. Le faible taux de conversion qui en résulte doit laisser subsister les corps intermédiaires dans cette catalyse, ce qui peut renseigner sur l'ordre dans lequel ils apparaissent et sur le mécanisme de la réaction.

Pour effectuer cette étude, nous nous sommes conformés aux brevets (2) indiquant la préparation des catalyseurs d'alumine imprégnée ou coprécipitée avec de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 . Nous avons ainsi retrouvé certains résultats de MATTOX et GROSSE (3) : environ 16 % du toluène consommé se transforme en anthracène. Mais il apparaît simultanément une trentaine d'autres hydrocarbures et la structure de certains permet difficilement de les considérer comme des étapes de la réaction globale (1) indiquée précédemment.

Pour élucider ce point, nous avons entrepris de suivre la formation de tous les produits décelés quand varient certains paramètres opératoires. Dans ce but, il faut maintenir

constant tous les autres facteurs et éliminer les variations qui pourraient être attribuées au fait que les catalyseurs employés proviennent de différents lots de fabrication. Nous ne pouvions pas, au laboratoire, préparer en une seule opération un échantillon assez important ; aussi avons-nous utilisé une alumine commerciale qu'il est facile de se procurer en quantité suffisante puis, selon les indications données (2) , nous l'avons imprégnée d'oxyde de chrome. Nous en avons aussi imprégné un échantillon avec de l'oxyde de zinc qui n'était pas mentionné dans les brevets considérés (2).

Nous avons donc étudié l'influence de l'imprégnation, de la température et du temps de contact. L'analyse qualitative et quantitative des produits a permis de proposer les diverses étapes de la formation de l'anthracène, du phénanthrène, du naphthalène et de divers autres corps. Certaines des interprétations ainsi avancées ont pu être vérifiées expérimentalement.

Ces résultats suggèrent une hypothèse sur la nature des sites actifs de la catalyse et sur leur mode d'action.

En vue de confirmer cette conception, nous avons utilisé des techniques dérivées de la chromatographie. Elles permettent d'étudier les interactions de différents composés avec le catalyseur quand la température s'élève. Nous atteignons ainsi la chaleur de physiosorption puis nous mettons en évidence une chimisorption qui permet d'évaluer le nombre des sites actifs. Cette évaluation est cohérente avec les résultats signalés par d'autres auteurs qui étudient des catalyseurs analogues avec des techniques différentes.

Nous pourrions alors définir un type de site actif et nous montrerons comment ses propriétés peuvent rendre compte de nombreux résultats publiés antérieurement.

Nous présenterons donc notre travail de la manière suivante :

INTRODUCTION

CHAPITRE I - APPAREIL ET MODE OPERATOIRE

- I. 1. Dispositif de craquage et de catalyse
- I. 2. Le chromatographe
- I. 3. Analyse qualitative
- I. 4. Analyse quantitative

CHAPITRE II - LES CATALYSEURS

- II. 1. Préparation des catalyseurs
- II. 2. Caractéristiques physico-chimiques
 - II. 2. 1. Surface
 - II. 2. 2. Répartition des pores
 - II. 2. 3. L'eau sur l'alumine activée

CHAPITRE III - LE CRAQUAGE - RESULTATS EXPERIMENTAUX

- III. 1. Action catalytique de l'alumine seule - Influence de la température
 - III. 1. 1. Craquage homogène
 - III. 1. 2. Craquage en présence d'alumine
 - III. 1. 3. Comparaison des deux types de craquage
- III. 2. Action catalytique de l'alumine imprégnée - Influence de la température
 - III. 2. 1. Craquage en présence d'alumine imprégnée de Cr_2O_3
 - III. 2. 2. Craquage en présence d'alumine imprégnée de ZnO
 - III. 2. 3. Comparaison des résultats
- III. 2. 3. Influence du temps de passage

CHAPITRE IV - LE CRAQUAGE - INTERPRETATION DES RESULTATS

- IV. 1. Le craquage thermique en phase homogène
- IV. 2. Le craquage catalytique

- IV. 2. 1. Etude de l'analyse qualitative
- IV. 2. 2. Etude de l'analyse quantitative

CHAPITRE V - INTERACTION DES HYDROCARBONES AVEC LE CATALYSEUR - ETUDE CHROMATOGRAPHIQUE

V. 1. Mesure des chaleurs d'adsorption

- V. 1. 1. Théorie
- V. 1. 2. Résultats expérimentaux

V. 2. Mise en évidence d'une chimisorption

- V. 2. 1. Paramètres de la chimisorption
- V. 2. 2. Résultats expérimentaux

V.2.2.1. Comportement de la colonne lors de la montée en température

V.2.2.2 La chimisorption à 335 °C

- V. 2. 3. Nombre des sites actifs de l'alumine

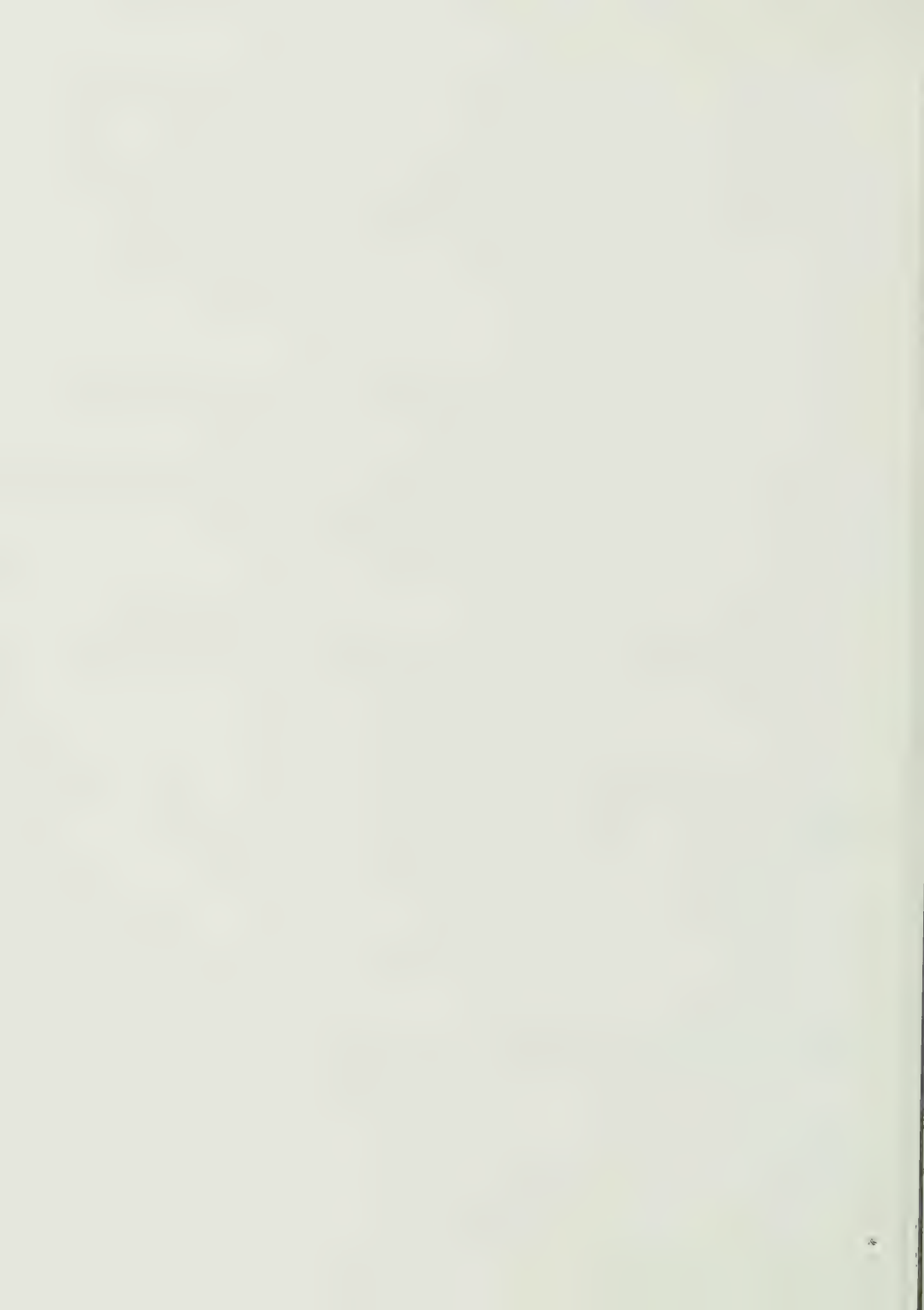
CHAPITRE VI - LES SITES ACTIFS

VI. 1. Structure et formation des sites actifs

- VI. 1. 1. Structure
- VI. 1. 2. Formation des sites actifs

VI. 2. Propriétés des sites actifs

CONCLUSION



CHAPITRE I

APPAREIL ET MODE OPERATOIRE

I. 1. Dispositif de craquage et de catalyse

Il est représenté sur la figure (1). Il comprend essentiellement un réacteur en multiple dans lequel un lit de catalyseur de hauteur h est retenu par une toile de tamis en acier inoxydable dont les mailles ont une ouverture de 1 mm.

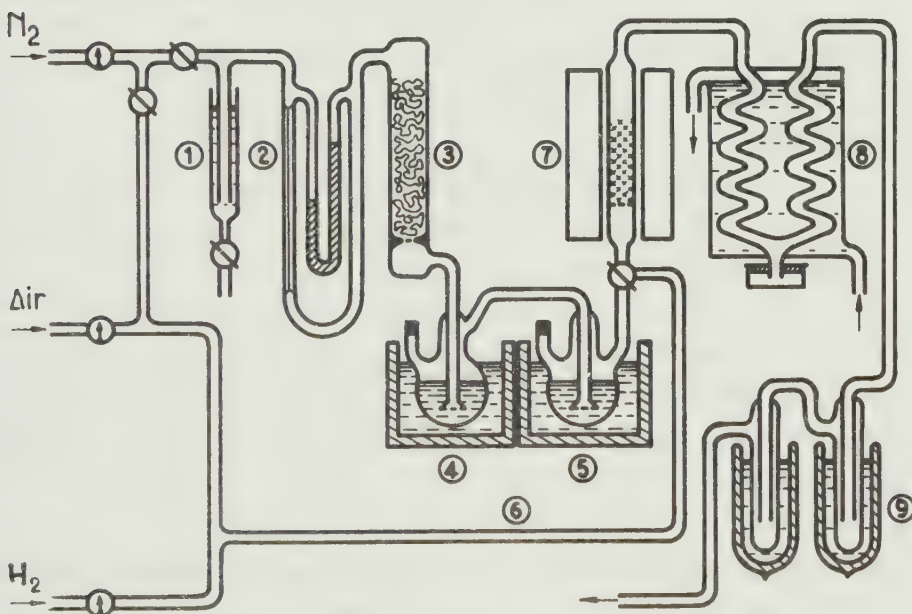


Fig. 1 - Schéma de principe du dispositif de craquage

- | | | | |
|-------|-------------------------|---|------------------------------|
| 1 | vanne à eau | 6 | by pass de purge du réacteur |
| 2 | débitmètre | 7 | réacteur |
| 3 | colonne de P_2O_5 | 8 | condenseur à eau |
| 4 & 5 | barboteurs thermostatés | 9 | condenseurs à air liquide |

Le réacteur est placé dans un four 7 dont le régulateur maintient la température à une valeur déterminée. Elle est mesurée par un thermocouple plongeant dans le catalyseur tandis que l'azote porteur passe seul avec le débit souhaité. L'expérience a montré qu'on obtenait ainsi la même valeur de la température qu'en plaçant dans un puits thermométrique de silice, un thermocouple dont on notait les indications pendant l'expérience elle-même.

Le gaz porteur est de l'azote R de l'Air Liquide. Une vanne à eau 1 détermine la pression d'alimentation, un débitmètre 2 mesure le débit, une colonne à P_2O_5 3 dessèche l'azote avant son entrée dans un premier barboteur 4 contenant le toluène et placé dans un thermostat à une température (θ_1 : 90 °C) supérieure à celle du deuxième barboteur 5 (θ_2 : 80 °C). La canalisation qui transporte le mélange réactif (azote et hydrocarbure) est chauffée pour éviter les condensations.

Un by-pass 6 permet de balayer directement le réacteur 7 par un gaz sans passer par les barboteurs, on purge ainsi l'appareil avant et après chaque essai. De plus, les circuits peuvent être utilisés pour envoyer de l'hydrogène ou de l'air sur le catalyseur.

Après avoir traversé le réacteur, 7 les gaz passent dans un réfrigérant en cuivre , 8 refroidi par une circulation forcée d'eau et qui retient la quasi totalité des produits. Les autres hydrocarbures condensables sont recueillis dans deux condenseurs 9 maintenus à la température de l'air liquide.

Les gaz résiduels sont récupérés sur la cuve à eau et étudiés par chromatographie en phase vapeur avec de l'azote comme gaz porteur.

L'hydrogène et l'azote présents ne donnent pas de signal lors de leur passage dans le détecteur à ionisation de flamme. Les résultats de l'analyse des incondensables ont mis en évidence quelques traces de CH_4 et de C_2H_6 avec peut-être quelques corps plus lourds. Les valeurs obtenues étaient toujours inférieures à 0,001 % pour le CH_4 et à 0,0001 % pour

les hydrocarbures supérieurs dans le mélange analysé.

Quand on ramène les condenseurs à la température ambiante, il se dégage un peu de CH_4 , de C_2H_6 et de C_2H_4 . L'ensemble de ces hydrocarbures, y compris ceux contenus dans les gaz résiduels est au plus de l'ordre de 1/100 du toluène consommé.

Le liquide des condenseurs a une composition très voisine de celle du liquide recueilli à la sortie du serpent. Ils sont mélangés l'un à l'autre, puis analysés.

Conduite d'un essai -

On grille d'abord le catalyseur à 600 °C par un mélange d'oxygène (1/4) et d'azote (3/4) puis sous courant d'azote, on le maintient à cette température pendant 2 heures. Il se produit un dégagement de vapeur d'eau éliminée par le courant gazeux. On fait ensuite passer de l'hydrogène pendant environ 8 heures à cette même température pour "réduire" le catalyseur. On substitue alors à l'hydrogène de l'azote.

Pendant que l'azote est envoyé directement dans le réacteur avec le débit choisi pour l'expérience, on règle la température du four autour de la valeur désirée et on mesure celle du réacteur en fonction du temps jusqu'à ce que l'on obtienne l'équilibre thermique.

On fait alors passer l'azote dans les barboteurs où il se charge des vapeurs de toluène qu'il entraîne dans le réacteur. Les produits formés sont condensés comme indiqué précédemment. Le liquide total recueilli est alors analysé qualitativement et quantitativement par chromatographie en phase vapeur.

I. 2. Le chromatographe

La chromatographie en phase vapeur présente un grand intérêt pour l'analyse des hydrocarbures. Cet intérêt est accru par l'utilisation du détecteur à ionisation de flamme

qui se caractérise par une grande sensibilité de détection et qui donne un signal proportionnel à la masse de carbone qui le traverse.

L'appareil utilisé est un Aerograph A - 600 B Hy Fi dont le four est conçu pour monter à 400 °C. On peut pourtant dépasser cette température pour des manipulations de courte durée mais au-delà d'une vingtaine de minutes, certains joints perdent leur étanchéité. La température du four est régulée par un programmeur qui la maintient constante à 1/10 °C près.

Les colonnes employées sont en acier inoxydable. Longues de 5 ou 10 pieds (1,5 m à 3 m) elles ont un diamètre de 1/8 de pouce. Elles sont garnies de Chromosorb W, 45-60 mesh, lavé à l'acide et imprégné de 10 % en poids d'une phase stationnaire : silicone SE 30, Apiezon ou Asphalt.

L'imprégnant utilisé est le Silicone SE 30. L'Apiezon L permet des séparations équivalentes mais il cause un bruit de fond plus grand et les colonnes se détériorent plus rapidement. Avec l' "Asphalt", il est possible de réaliser d'une manière quasi complète la difficile résolution des pics de l'anthracène et du phénanthrène mais celle-ci ne se fait que dans des conditions telles que la colonne est rapidement détériorée. Cette dernière phase nous a permis de constater que l'on pouvait utiliser pour l'analyse quantitative de l'anthracène et du phénanthrène les séparations incomplètes obtenues, avec le Silicone SE 30. En effet, la perpendiculaire à la ligne de base menée à partir du point le plus bas du "col" situé entre les deux pics partage les surfaces dans un rapport égal à celui des masses des deux hydrocarbures présents. Cela est dû au fait que dans notre cas, les deux corps se forment en quantités comparables.

Le gaz porteur est de l'azote R° au débit constant de 24 cm³/minute mesuré dans les conditions du laboratoire.

Le détecteur à ionisation de flamme est alimenté par une pompe qui entretient un

débit d'air de $500 \text{ cm}^3/\text{minute}$. Celui-ci est débarrassé de ses impuretés organiques par un filtre à tamis moléculaire, régénéré lorsque le besoin s'en fait sentir, par un contre-balayage d'azote à 200°C pendant toute une nuit. Dans cet air, brûle de l'hydrogène dont le débit dans la flamme, stabilisé par un "restrictor", c'est-à-dire une grande perte de charge, est de $24 \text{ cm}^3/\text{minute}$. La stabilité du signal de fond est un moyen de contrôle commode de la bonne marche de l'ensemble des systèmes de régulation.

Ce chromatographe a été utilisé pour faire le dosage qualitatif et quantitatif des divers produits présents dans le gaz à la sortie du réacteur. Il permettra aussi la mesure des chaleurs de physisorption et celle des quantités chimisorbées sur le catalyseur.

I. 3. Analyse qualitative

Le principe de l'analyse qualitative est simple. On enregistre les chromatogrammes du mélange à étudier seul, puis additionné successivement des différents corps dont on soupçonne la présence. La comparaison de deux enregistrements permet de constater ou bien l'apparition d'un nouveau pic et le corps correspondant n'est sûrement pas présent dans le mélange, ou bien le renforcement d'un pic et la probabilité de l'identité ainsi déterminée devient une quasi certitude quand ce dernier phénomène s'observe à différentes températures avec des phases stationnaires différentes. Chaque essai ne nécessite qu'une très faible quantité de liquide ($0,5 \mu\text{l}$) ; on peut donc en multiplier le nombre sans crainte de manquer du produit.

Le mélange issu du réacteur a donné sans addition une trentaine de pics dont les temps de rétention sont compris entre quelques dizaines de secondes et plusieurs heures. Pour éviter de caractériser ainsi un par un tous les composés dont on peut soupçonner la présence nous effectuons une recherche systématique : on ajoute successivement quelques centigrammes d'orthoxylène, de naphthalène, de diphenyle, de dibenzyle, de fluorène, d'anthracène et de phénanthrène à une prise d'essai de 1 cm^3 du mélange de craquage. Après chaque addition, on enregistre le spectre obtenu ; on détermine ainsi le temps de rétention

de ces corps et on constate qu'il n'y a pas de nouveaux pics apparus. Des essais à températures et avec des colonnes différentes ont confirmé que tous ces corps étaient bien présents dans le mélange.

De plus, ces essais nous ont permis d'accumuler des données sur la variation des temps de rétention t_R des différents produits étudiés, en fonction de la température de la colonne θ_c . Sur un graphique $\log t_R$ en fonction de la température d'ébullition θ_e des corps, on a porté les points représentatifs des résultats obtenus lors d'une même expérience pour chacun de ces hydrocarbures. On constate alors que tous ces points s'ordonnent sur une courbe régulière presque linéaire (fig. 2a et 2b) à condition que $\theta_e > \theta_c$. Ce résultat est le plus net quand le garnissage solide de la colonne est imprégnée de Silicone SE 30. C'est donc ce type de colonne que nous utilisons par la suite.

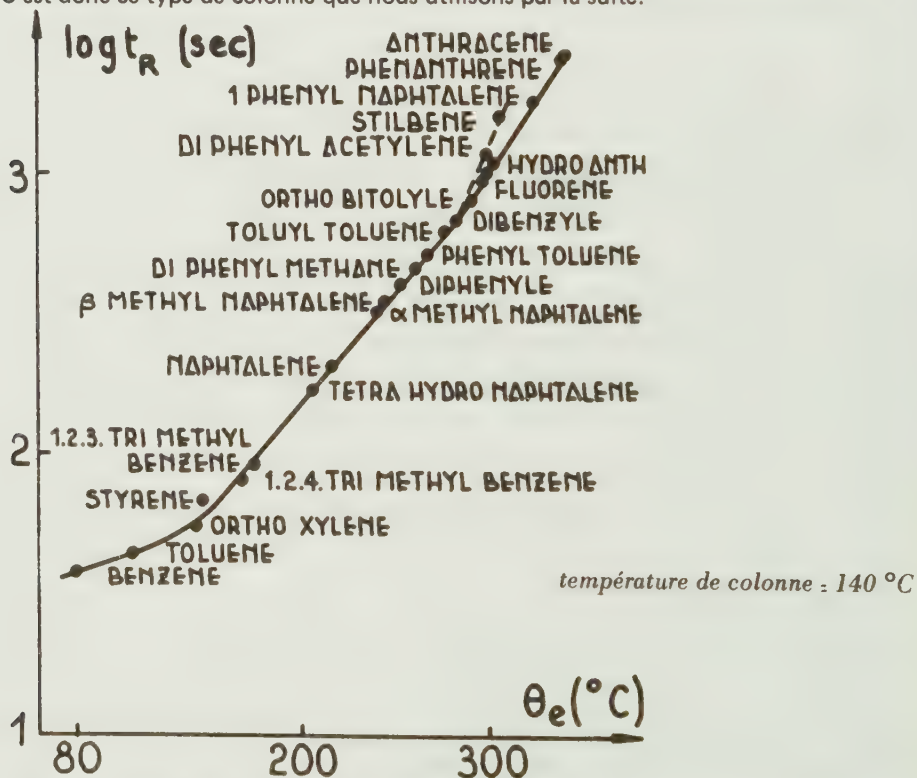


Fig. 2a - Logarithme du temps de rétention des corps en fonction de leur température d'ébullition θ_e

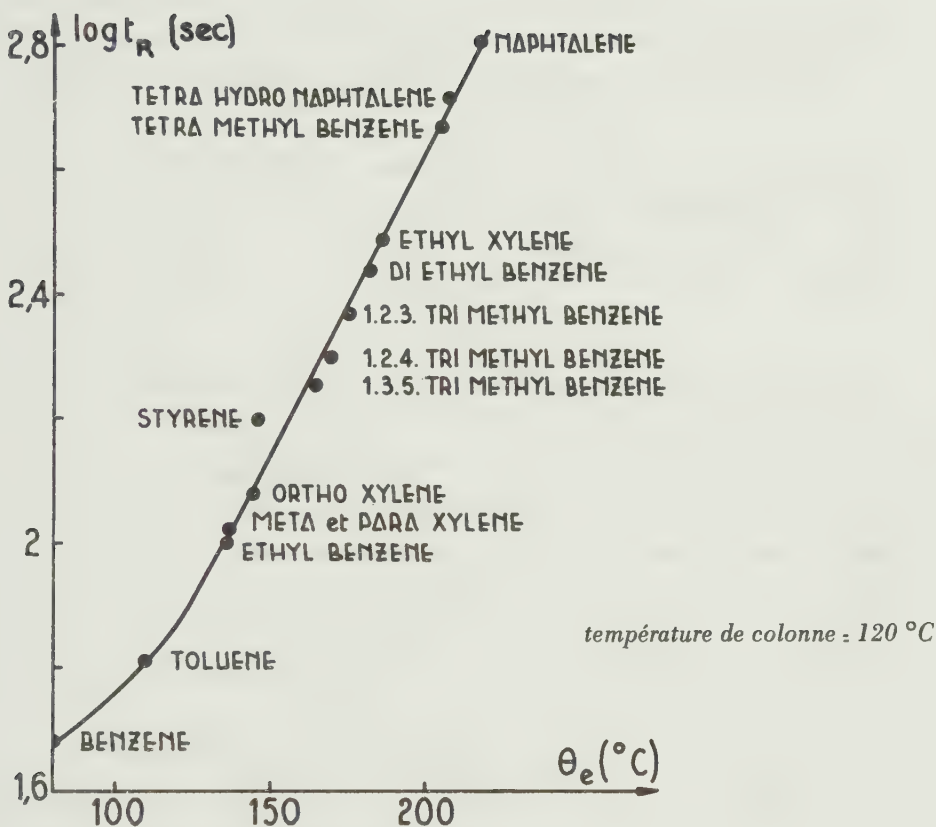


Fig. 2b - Logarithme du temps de rétention des corps en fonction de leur température d'ébullition θ_e

Quand θ_c varie, la courbe expérimentale définie ci-dessus se déplace sur le graphique mais la quasi-linéarité se conserve assez bien. On peut donc à partir de t_R obtenir une valeur approchée θ'_e de la θ_e du corps qui a donné le pic sur l'enregistrement.

A l'aide de la table des points d'ébullition donnée par le HANDBOOK of CHEMISTRY, on établit la liste des hydrocarbures pour lesquels $\theta_e = \theta'_e \pm 4$ °C. On commence les essais avec les corps qui par leur structure paraissent les plus susceptibles de se former.

On a utilisé, pour ces opérations des corps purs d'origine diverses (Prolabo, Serlabo ou Collections de l'ENSIC). Ils ont été contrôlés par chromatographie et par une au moins des caractéristiques suivantes : point de fusion, indice de réfraction et spectre infrarouge.

Cela nous a permis d'établir la présence dans le mélange des hydrocarbures qui figurent dans le tableau 1 :

Tableau 1 -

LISTE RECAPITULATIVE DES HYDROCARBURES TROUVES

méthane	diphényle
éthane	diphényl-méthane
éthylène	phényl-toluène
propane	toluyl-toluène
butanes	dibenzyle
benzène	ortho-bitolyle
toluène	hydro-anthracène
éthyl-benzène	fluorène
xylènes	méthyl-fluorène
tri-méthyl-benzènes	stilbène
propyl-benzène	phénanthrène
tétra-méthyl-benzène	anthracène
di-éthyl-benzène (ortho)	phényl-naphtalène
hydro-naphtalènes (di-et tétra-)	benzyl-naphtalène
naphtalène.	

On a vérifié également que tous les corps se plaçaient bien sur la courbe régulière définie précédemment à l'exception du stilbène et du styrène comme on le voit sur les figures 2a et 2b. Ce résultat ne doit pas surprendre. JAMES et MARTIN (15) avaient trouvé que le logarithme du temps de rétention des acides gras normaux et ramifiés, est une fonction linéaire du nombre de carbones dans la molécule. D'autres auteurs (16) ont ensuite montré que cette relation était générale et qu'elle était valable pour des corps de séries

homologues en particulier pour les hydrocarbures aliphatiques légers : méthane, éthane, propane, butane. Pour ces derniers, elle se vérifie aussi quand on porte en abscisse non pas le nombre de carbones de la molécule mais le température d'ébullition.

Dans nos expériences, la plupart des hydrocarbures contiennent des noyaux aromatiques. De ce point de vue on peut donc les considérer comme analogues et ils présentent vis-à-vis du Silicone SE 30 une solubilité proportionnelle en première approximation, à la température d'ébullition (17).

Sur la courbe (2a), on remarque un "branchement" portant les trois corps : dibenzyle, diphenylacétylène, stilbène. Ces trois hydrocarbures ayant même squelette carboné, ont leurs points représentatifs placés sur une même verticale dans le diagramme où le nombre de carbone figure en abscisse. Dans notre système de référence, les températures d'ébullition étant différentes, il ne peut y avoir une verticale mais on remarque l'alignement des trois points figuratifs correspondants. On retrouve le même résultat avec la série éthylbenzène, phénylacétylène, styrène. L'étude de ces "branchements" nous a permis de vérifier l'absence du phénylacétylène et du diphenyl-acétylène dans le mélange de craquage.

Il devient maintenant possible d'étudier le dosage quantitatif des produits ainsi mis en évidence.

I. 4. Analyse quantitative

Les chromatogrammes réalisés pour les analyses qualitatives nous ont permis de choisir les sensibilités de l'enregistreur qui sont les plus favorables à la mesure de la surface de chaque pic. Le chromatogramme obtenu, il faut relier la surface des pics à la quantité des corps qui ont traversé le détecteur. Cette corrélation a déjà été étudiée dans le cas des hydrocarbures avec un détecteur à ionisation de flamme (18). Nous avons vérifié les résultats les plus importants :

- Le signal dépend du débit d'hydrogène qui alimente la flamme. Ce débit a été fixé à $24 \text{ cm}^3/\text{minute}$, valeur pour laquelle le signal est maximum dans nos conditions opératoires.

- Le signal dépend de la nature du corps passant dans le détecteur. A la précision près de la détermination des pics, nous avons vérifié la proportionnalité du signal au nombre de carbones contenus dans les hydrocarbures.

- Enfin, la température de la colonne et celle du détecteur qui, dans notre cas est la même, ne semble pas jouer un rôle important. Elle n'intervient pas tant qu'elle est suffisamment basse. Au-dessus d'une certaine température, le temps de rétention du toluène devient très faible, l'hydrocarbure passe dans le détecteur avec une concentration trop élevée et la réponse n'est plus proportionnelle à la masse.

L'ensemble de ces résultats permet de prévoir les conditions d'emploi du chromatographe pour l'analyse quantitative : les mélanges à analyser contiennent essentiellement du toluène ($\sim 80\%$), du benzène ($\sim 1\%$) et d'autres constituants en concentration moindre. L'injection d'une quantité suffisante pour que les corps les moins abondants soient correctement dosés, entraînent une surcharge du détecteur quand le toluène y arrive. Si on diminue la quantité injectée, le toluène peut être dosé mais les corps les moins abondants ne le peuvent plus.

Dosage chromatographique des constituants

Pour faire l'analyse, nous opérons donc en plusieurs temps.

On fait une première injection de $0,7 \mu\text{l}$ du produit de craquage. On obtient un enregistrement sur lequel le toluène a dépassé la valeur limite de réponse proportionnelle, alors que les autres pics sont bien marqués. On détermine la surface de ces pics et en particulier $S_{\text{benzène}}$, $S_{\text{O-xylène}}$, $S_{\text{naphtalène}}$.

Une deuxième injection de 0,1 μ l environ permet d'obtenir une réponse proportionnelle pour le toluène tandis que les pics du benzène, de l'Oxylène, du naphthalène restent apparents et que les autres s'estompent.

On détermine ainsi le rapport de proportionalité $R_{\text{tol.}}$ du toluène aux trois constituants de référence de la seconde injection :

$$R_{\text{tol.}} = \frac{S_{\text{toluène}}}{\left[S_{\text{benzène}} + S_{\text{o-xylène}} + S_{\text{naphthalène}} \right] \text{ 2ème exp.}}$$

A partir de là, on calcule :

$$S_{\text{toluène (1ère exp.)}} = R_{\text{tol.}} (S_{\text{benzène}} + S_{\text{o-xylène}} + S_{\text{naphthalène}}) \text{ 1ère exp.}$$

Ce qui a été fait à partir de la somme des trois corps aurait pu être fait à partir de chacun d'eux pris séparément. Nous avons trouvé que le procédé choisi donne de meilleurs résultats par suite d'une compensation possible des erreurs.

De toutes façons, l'erreur faite sur la valeur de la surface du pic du toluène ne retentit que très peu sur la valeur du résultat exprimé en pourcentage.

Influence sur le résultat de l'erreur sur la mesure d'un pic

Un calcul simple montre que les résultats exprimés en pourcents, le sont avec une précision au moins égale à celle de la détermination des pics. Pour le toluène, la précision est meilleure.

Considérons par exemple, le cas où la surface du pic du toluène ramenée à la sensi-

bilité qui a permis la mesure des surfaces des pics correspondants aux corps les moins abondants, vaut 424.000 mm^2 .

La somme des surfaces des pics représente alors 527.676 mm^2 .

Supposons qu'une erreur de 2 % sur la mesure ait été faite. La surface est donc en fait $424.000 + (2/100) 424.000 = 432.480$. La nouvelle somme des surfaces est donc 536.076 .

Le toluène qui représentait 80,35 % du total en représente en fait 80,85 %. L'erreur est de $0,5/80 \neq 0,6/100$ soit 0,6 % en valeur relative.

Pour les autres corps, l'erreur est d'autant moins atténuée qu'ils sont en concentration plus faible.

Autres produits de craquage

Indépendamment des produits recueillis dans les pièges, il se forme un dépôt de carbone sur la catalyseur. Brûlé à l'air, il donne du CO_2 qui est retenu dans des tubes à potasse. L'augmentation pondérale de ces tubes permet de déterminer le carbone ainsi brûlé. Il correspond toujours à une très faible fraction des produits mis en jeu. Il en est de même pour les hydrocarbures gazeux formés. Ainsi, dans le cas le plus défavorable lors de l'essai avec l'alumine activée à 787°C , le carbone déposé et les hydrocarbures gazeux produits représentent respectivement moins de 2,5 et 0,5 % en poids du toluène transformé.

CHAPITRE II

LES CATALYSEURS

II. 1. Préparation des catalyseurs

Nous avons travaillé avec cinq catalyseurs différents.

Le premier est un coprécipité de Cr_2O_3 et Al_2O_3 préparé au laboratoire à partir de nitrate de chrome RP Prolabo et de nitrate d'aluminium MERCK. Les deux sels pesés en quantités convenables sont dissous à chaud dans le volume d'eau juste nécessaire à la dissolution. En amenant le pH à 5,5 avec de l'ammoniaque concentrée, on précipite simultanément les deux hydroxydes. Le mélange est filtré, séché puis grillé à l'air dans une capsule d'alumine sur un bunsen pendant 4 heures pour dégager la plus grande partie des vapeurs rousses. Le corps obtenu est tamisé pour en séparer la fraction de 1 à 2 mm qui est introduite dans le réacteur. On porte ce dernier à 600°C sous courant d'azote. On élimine ainsi les vapeurs nitreuses restantes. On fait ensuite passer de l'hydrogène pur pendant 8 heures. Le catalyseur est alors prêt à l'emploi.

Le second est préparé par imprégnation avec de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 , d'une alumine préparée au laboratoire. L'hydroxyde d'alumine est précipité à partir d'une solution de nitrate par de l'ammoniaque concentrée à chaud. Après filtration, on calcine pendant 4 heures. Par ailleurs, on dissout une quantité convenable de nitrate de chrome dans très peu d'eau, on chauffe et on verse dans la solution l'alumine antérieurement préparée qui adsorbe tout le liquide. On termine la préparation de ce catalyseur comme celle du précédent.

Ces deux premiers catalyseurs nous ont permis de mener des essais préliminaires qui ont donné qualitativement des résultats comparables à ceux indiqués par MATTOX

et GROSSE (3). Cependant, la préparation d'échantillons importants en une seule fois n'était pas possible et la reproductibilité de lots successifs ne pouvait être réalisée avec certitude.

Nous avons donc poursuivi ce travail sur une alumine de la Compagnie PECHINEY-SAINT-GOBAIN commercialisée sous le nom d'alumine activée "A". Cette alumine a été utilisée seule (catalyseur 3), imprégnée d'oxyde de chrome Cr_2O_3 (catalyseur 4) ou d'oxyde de zinc ZnO (catalyseur 5).

Cas de l'alumine A

L'imprégnation a été effectuée comme celle de l'alumine précipitée. On remplace, le cas échéant, le nitrate de chrome par du nitrate de zinc.

II. 2. Caractéristiques physico-chimiques

II. 2. 1. Surface

Pour ces catalyseurs, on a tracé les isothermes d'adsorption de l'azote à -195°C . L'appareil et le mode opératoire ont déjà été décrits par ailleurs (19). On a pu ainsi calculer les aires B.E.T. (20) et (21) (tableau 2).

Tableau 2

AIRES B.E.T. DES CATALYSEURS		
Adsorption d'Azote à -195°C		
Cat.	n° 1	240 m^2/g
	n° 2	102 m^2/g
	n° 3	347 m^2/g
	n° 4	300 m^2/g
	n° 5	305 m^2/g

Nous donnons deux exemples d'isothermes d'adsorption d'azote à -195°C sur le catalyseur 2 (fig. 3 a) et sur le catalyseur 3 (fig. 3 b).

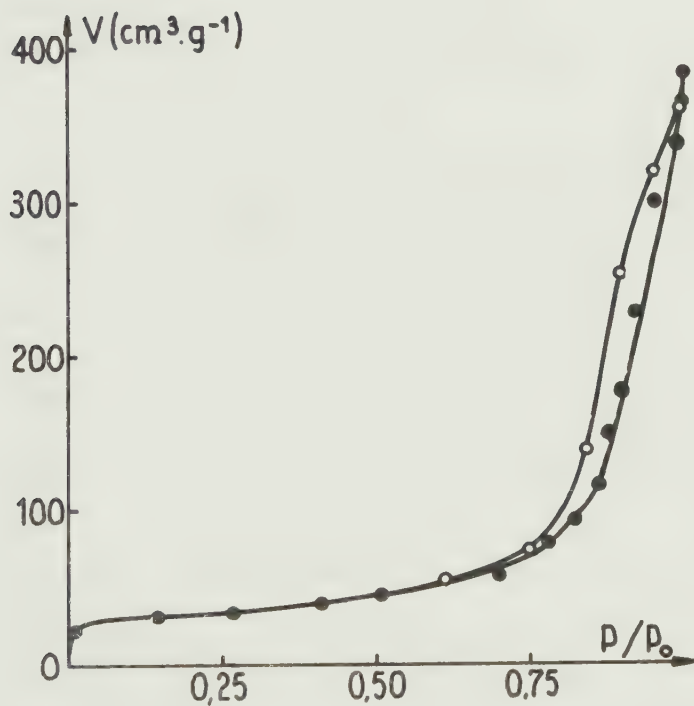


Fig. 3a - Isotherme d'adsorption de l'azote à -195°C sur le catalyseur n° 2

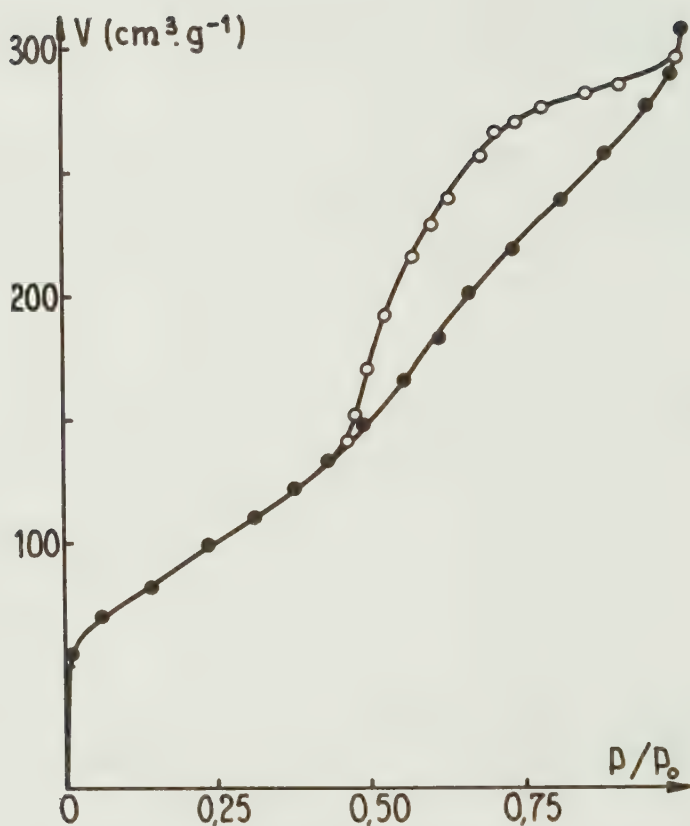


Fig. 3b - Isotherme d'adsorption de l'azote à -195°C sur le catalyseur n° 3

II. 2. 2. Répartition des pores

A partir des isothermes d'adsorption et de désorption, on a pu évaluer la répartition des diamètres des pores. Nous avons utilisé la méthode de MONTARNAL (22) pour étudier la texture de l'alumine "A" (catalyseur 3).

L'épaisseur (e) du film adsorbé en fonction de la pression partielle du gaz a été

déterminée par différents auteurs, PIERCE (23), DE BOER (24) et ROQUES (25).

Les valeurs de DE BOER sont déterminées sur une alumine. Celles de ROQUES sur un noir de carbone, de Sphéron 6. On note cependant pour les fortes épaisseurs (e) une convergence de leurs résultats. Cela se conçoit fort bien ; les dernières couches adsorbées sont relativement éloignées du solide adsorbant dont l'effet se fait alors beaucoup moins sentir. Nous avons donc pris les valeurs moyennes de ces deux auteurs pour extrapoler dans le domaine des fortes pressions relatives.

La méthode de calcul de MONTARNAL donne aussi la surface attribuée aux pores d'un diamètre donné : l'intégrale de cette surface permet d'obtenir une évaluation de l'aire du catalyseur. Nous avons trouvé pour le catalyseur n° 3 une valeur un peu plus forte que par la transformée BET : $360 \text{ m}^2/\text{g}$. Cet écart n'est pas significatif.

On remarque à partir des résultats (tableau 3) que 300 m^2 de cette surface sont attribuables à des pores de rayon compris entre 18 et 41 Å dont 264 m^2 pour les pores compris entre 18 et 25 Å . Cela représente une bonne homogénéité de la porosité.

II. 2. 3. L'eau sur l'alumine activée

De très nombreux travaux ont été consacrés à l'adsorption de l'eau sur les catalyseurs d'alumine de silice ou de silice-alumine. Nous en citons quelques uns (26) à (38). Pour préciser l'état de notre alumine, nous avons étudié sa déshydratation sous vide.

Tableau 3

REPARTITION DIFFERENTIELLE DE LA SURFACE
DES PORES
ALUMINE "A"

r_p (Å)	A p (m ² /g)
$r_p > 41$	12
$41 > r_p > 35,3$	11,4
$35,3 > r_p > 29,1$	28,8
$29,1 > r_p > 24,7$	42,8
$24,7 > r_p > 21,3$	86,6
$21,3 > r_p > 19,3$	93,0
$19,3 > r_p > 18,5$	42,2
$18,5 > r_p > 13,5$	33,9
$r_p < 13,5$	10

Les expériences ont été effectuées au moyen d'une thermobalance Ugine-Eyraud qui permet de porter l'échantillon à une température pouvant atteindre 1000° C sous un vide dynamique de 10^{-4} torr. La perte de poids est enregistrée en continu.

On a utilisé une came et un servo-mécanisme qui nous ont permis d'imposer le programme de chauffe suivant ;

- 1) Evacuation à la température ambiante (20 °C) jusqu'à poids constant,
- 2) Montée à 100 °C en 1 heure,
- 3) Evacuation à 100 °C jusqu'à poids constant,
- 4) Montée à 495 °C à 100 °C/heure,
- 5) Evacuation pendant 2 heures à cette température,
- 6) montée à 975 °C à 100 °C/heure,
- 7) palier à 975 °C.

L'enregistrement de la perte de poids en fonction du temps permet de connaître la quantité d'eau présente à chaque température et qui est susceptible d'avoir une influence sur l'activité catalytique.

Pour étudier la cinétique d'une adsorption, on utilise fréquemment la transformée d'ELOVICH (39) de l'équation de ZELDOVICH (40) et (41) :

$$\frac{dq}{dt} = a e^{-\alpha q} \quad 1$$

où q désigne la quantité adsorbée,

a et α des constantes dans des conditions opératoires déterminées.

AUSTIN et TAYLOR (42) en proposent une forme intégrée :

$$q = \frac{2,3}{\alpha} \log (t + t_0) - \frac{2,3}{\alpha} \log t_0 \quad 2$$

La vérification se fait en portant sur un graphique q en fonction de $\log (t + t_0)$.

Un choix convenable de t_0 permet d'obtenir des points alignés. Cette méthode est contestée

par Mc LINTOCK (43) qui montre que t_0 n'a pas dans certains cas, de signification physique. Il propose de tracer la courbe expérimentale $q = f(t)$ puis de porter $\log dq/dt$ en fonction de q . Si l'équation 1 est vérifiée, on doit obtenir une droite dont la pente est " α " et l'ordonnée à l'origine " a " (vitesse initiale).

L'équation d'ELOVICH représente la cinétique du début d'une adsorption dont l'énergie d'activation croît linéairement avec le taux de recouvrement de la surface. On peut l'utiliser pour suivre une déshydratation dont l'énergie d'activation serait également une fonction croissante du degré d'avancement. La relation 1 signifie que la vitesse d'adsorption décroît exponentiellement avec la quantité adsorbée ; il faut par analogie écrire, dans le cas de la désorption que la vitesse de désorption décroît exponentiellement avec la quantité déjà désorbée. La courbe $q = f(t)$ est donnée par la thermobalance, on en déduit $\frac{dq}{dt}$ qui peut être confondu, à la limite avec dq/dt . En effectuant les calculs selon la méthode Mac LINTOCK (tableau 4 et figure 4), on constate que les points expérimentaux de la déshydratation à 20 °C, qui s'alignent d'abord sur une droite, s'en éloignent ensuite.

Par ailleurs, on peut considérer que l'énergie d'activation de la déshydratation est constante et que la désorption se fait à une vitesse dq/dt proportionnelle à une certaine puissance n de la quantité q' présente sur la surface, ce qui s'écrit :

$$\frac{dq}{dt} = - \frac{dq'}{dt} = kq'^n \quad 3$$

Cette relation s'intègre en donnant :

$$\frac{1}{q'^{n-1}} - \frac{1}{q'_0{}^{n-1}} = kt \quad \text{pour } n \neq 1 \quad 4$$

Tableau 4

DESHYDRATATION A 20° C

Alumine "A"

Données expérimentales		Calculs selon Mc LINTOCK pour la vérification de la loi d'ELOVICH				Calculs pour la vérification de la loi du 1er ordre $t_0 = 55 \text{ sec}$ $q'_0 = 9,5 \text{ mg}$			
t (s)	q^* désorbée (mg)	t	δq	q moyenne	$q_t \times 10^4$	t	q'^* restant (mg)	$10 \frac{q'}{q_0}$	$\log \frac{q'}{q_0} \times 10$
							9,5		
55	3,09					0	6,407	6,74	0,829
85	3,45	30	0,36	3,27	120	30	6,047	6,37	0,804
110	3,72	25	0,27	3,58	108	55	5,783	6,09	0,784
185	4,32	75	0,60	4,02	80	130	5,184	5,46	0,737
285	4,84	100	0,52	4,58	52	230	4,656	4,90	0,690
515	5,71	230	0,87	5,27	40	460	3,793	4,00	0,601
635	6,09	120	0,38	5,90	31,6	580	3,410	3,59	0,555
735	6,38	100	0,29	6,23	29	680	3,121	3,29	0,516
860	6,67	125	0,29	6,52	23,2	805	2,834	2,98	0,475
985	6,95	125	0,28	6,81	22,4	930	2,546	2,68	0,428
1162	7,19	177	0,24	7,07	18,8	1110	2,306	2,43	0,385
1885	7,27	75	0,08	7,23	10,6	1830	2,234	2,35	0,371
2310	7,99	425	0,72	7,63	17	2260	1,515	1,59	0,202
2810	8,47	500	0,48	8,23	9,6	2760	1,034	1,09	0,036
3310	8,95	500	0,48	8,71	9,6	3260	0,554	0,58	1,766
3810	9,19	500	0,24	9,07	4,8	3760	0,314	0,33	1,518
4310	9,31	500	0,12	9,25	2,4	4260	0,194	0,204	1,309
4810	9,43	500	0,12	9,37	2,4	4760	0,074	0,078	2,892
5310	9,43	500	0,00	9,43	0	5260	0,074	0,078	2,892
5810	9,45	500	0,02	9,44	0,4	5760	0,050	0,053	2,724
6310	9,47	500	0,02	9,46	0,4	6260	0,026	0,027	2,431
6810	9,47	500	0,00	9,47	0	6760	0,026	0,027	2,431
9310	9,50	2500	0,03	9,48	0,12	9250	0,002	0,002	3,301

* prise d'essai : 0,4616 g d'Alumine "A" à l'état initial.

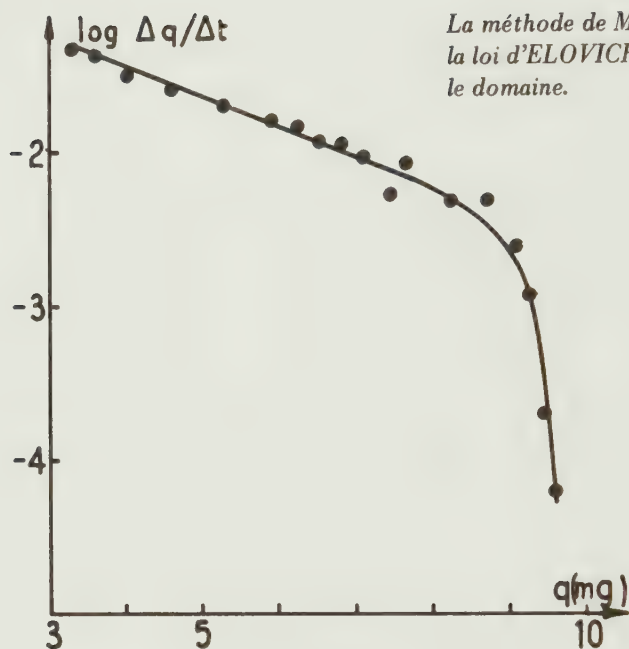


Fig. 4 - Perte de poids à 20 °C

$$\text{et } \log q'_0 / q' = k T \quad \text{pour } n = 1$$

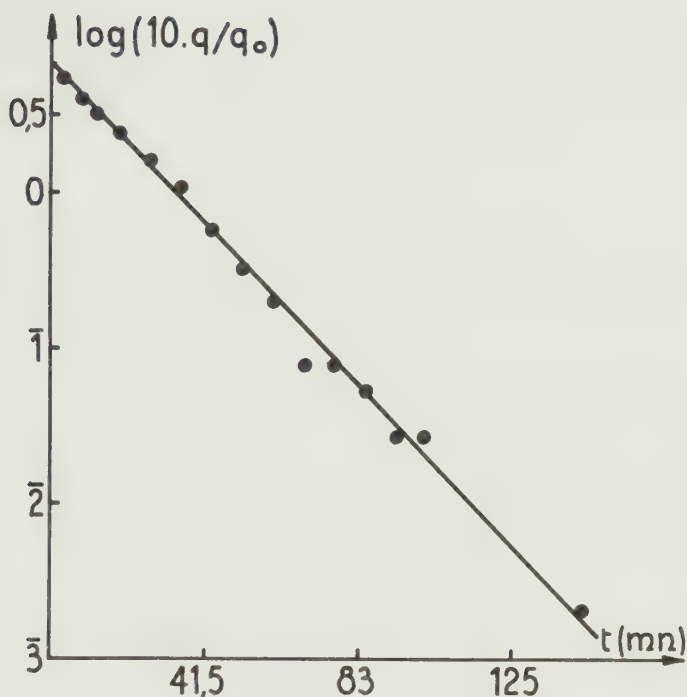
$$\text{soit } q' = q'_0 e^{-kt}$$

5 expression

dans laquelle q' est la quantité présente à la surface du corps à l'instant t et q'_0 la quantité totale qu'il peut désorber.

Déshydratation à 20 °C

A partir des résultats portés dans le tableau 4, en prenant $n = 1$ on trace le graphique de la figure (5) sur lequel les points s'alignent correctement.



*Fig. 5 - Perte de poids à 20 °C
La cinétique est du 1er ordre*

Ce résultat semble indiquer qu'à 20° C, la déshydratation élimine, selon un processus du premier ordre, des molécules d'eau physisorbées à la surface de l'alumine. Il est en accord avec les travaux de BAVEREZ et BASTICK (44) qui montrent que de l'eau moléculaire est présente sur des silices poreuses jusque vers 300° C.

Déshydratation à 100° C.

Le tableau (5) donne les valeurs numériques expérimentalement trouvées pour la perte de poids en fonction du temps quand l'échantillon est maintenu à 100° C. En effet, la méthode de Mac LINTOCK ne conduit pas à une droite et par ailleurs, il faudrait

admettre un ordre apparent égal à 4 pour aligner les points (figure 6). Cela nous paraît être dû au fait que la montée rapide à 100° C n'a pas laissé le temps à l'eau qui aurait pu désorber à plus basse température, de s'éliminer complètement. Il se produit alors un ralentissement apparent global qui est plus grand que le ralentissement normal de la réaction d'ordre 1.

Cette interprétation implique une distribution de l'énergie des sites de physisorption. Certains sites ne pourraient donner une désorption qu'à partir d'une température déter-

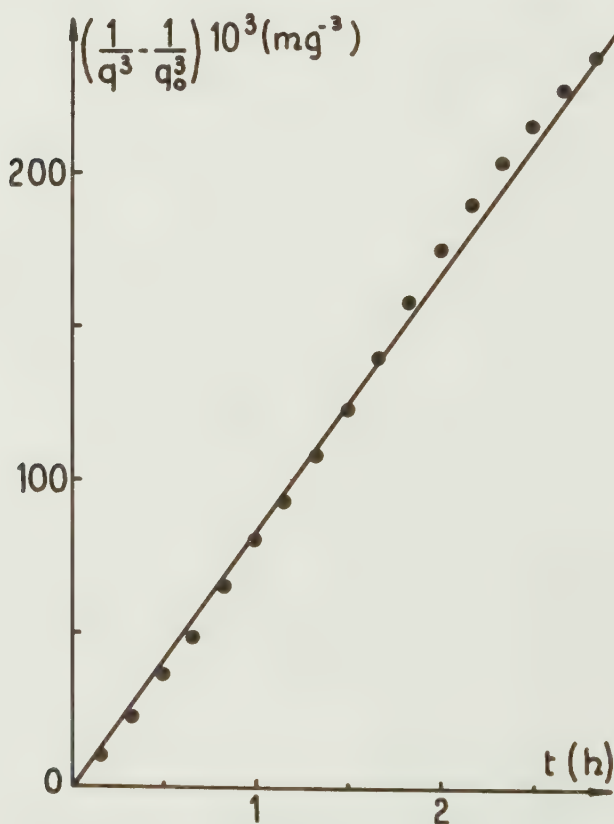


Fig. 6 - Perte de poids à 100 °C
La cinétique a un ordre apparent de 4

minée. Quand elle est atteinte, l'ensemble des molécules adsorbées sur ces sites se comporteraient comme une phase homogène et s'élimineraient selon une cinétique du 1er ordre.

Tableau 5

DESHYDRATATION A 100° C

Données expérimentales			Calculs pour le 4ème ordre	
t (mn)	q désorbée (mg)	q'* restant (mg)	1 q'3	1 - 1 q'3 q'0 3
0	0	2,758	0,0477	0
10	0,168	2,590	0,0579	0,0102
20	0,336	2,422	0,0703	0,0226
30	0,480	2,278	0,0846	0,369
40	0,576	2,182	0,0963	0,0486
50	0,696	2,062	0,1141	0,0664
60	0,777	1,981	0,1286	0,0810
70	0,836	1,922	0,1408	0,0932
80	0,902	1,856	0,1564	0,1087
90	0,960	1,798	0,1720	0,1243
100	1,013	1,745	0,1882	0,1405
110	1,064	1,694	0,2057	0,1580
120	1,108	1,650	0,2226	0,175
130	1,145	1,613	0,2382	0,190
140	1,163	1,595	0,2512	0,203
150	1,198	1,560	0,2634	0,216
160	1,221	1,537	0,2755	0,228
170	1,240	1,518	0,2859	0,238
180	1,258	1,500	0,2963	0,249
195	1,280	1,478	0,3104	0,263
19 h	2,758	0		

* Prise d'essai : 0,4616 g d'Alumine "A".

On peut aussi, comme le suggère CASTAGNE (45) penser qu'à la cinétique du 1er ordre, valable pour l'eau superficielle, se superpose celle de l'élimination de l'"eau interne" qui doit d'abord diffuser vers la surface libre.

Il semble que dans notre cas, les deux phénomènes décrits ci-dessous jouent simultanément.

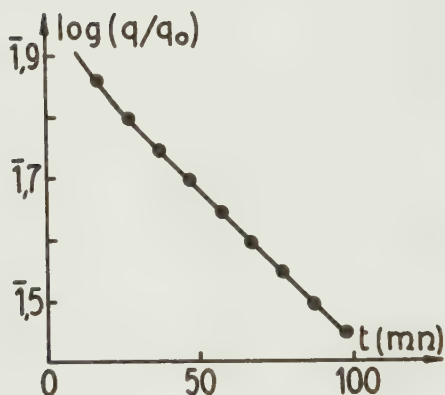


Fig. 7a - Perte de poids à 495 °C
La cinétique d'ordre 1 est vérifiée à la fin.

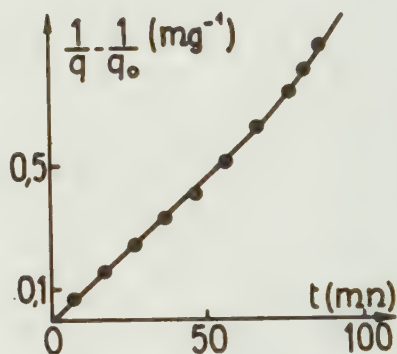


Fig. 7b - Perte de poids à 495 °C
La cinétique d'ordre 2 est vérifiée au début.

Déshydratation à 495° C.

Le tableau (6) donne la perte de poids en fonction du temps ainsi que le traitement des données dans le cas d'une cinétique d'ordre 1, 2 ou 3. Les graphiques (7a) et (7b) montrent qu'une cinétique d'ordre 2 se produit au commencement. Cela tendrait à prouver que la recombinaison des OH superficiels impose la vitesse du phénomène. Cette recombinaison est ralentie en fin d'expérience par la diffusion des OH qui se raréfient à la surface.

Tableau 6

DESHYDRATATION A 495° C

ALUMINE "A"

Données expérimentales		1er ordre	2ème ordre	3ème ordre
t (mn)	q'* adsorbée (mg)	$\log \frac{q'}{q_0}$	$\frac{1}{q} - \frac{1}{q_0}$	$\frac{1}{q'^2} - \frac{1}{q_0'^2}$
0	2,50	0	0	0
7	2,13	1,93	0,069	0,060
17	1,80	1,86	0,155	0,148
27	1,56	1,80	0,241	0,251
37	1,38	1,74	0,325	0,365
47	1,24	1,70	0,406	0,490
57	1,10	1,64	0,509	0,666
67	0,98	1,59	0,620	0,881
77	0,88	1,55	0,736	1,131
87	0,78	1,49	0,882	1,483
97	0,70	1,45	1,028	1,881
limite	0			

* prise d'essai : 0,4616 g d'Alumine "A".

Déshydratation à 975° C.

Quand la température cesse de croître, la perte de poids cesse aussitôt. A cette température, l'équilibre est si rapidement atteint, qu'il suffit de la durée de l'échauffement pour le réaliser. Il semble que ce phénomène commence à température plus faible comme le montre CASTAGNE (45) dans le cas de la silice.

Ces résultats justifient le mode de traitement utilisé pour préparer le catalyseur. Le temps de déshydratation de 7 heures à 600°C permet d'éliminer pratiquement toute l'eau susceptible de se dégager à cette température.

Aux températures supérieures à 600°C , la déshydratation est suffisamment rapide pour que l'équilibre soit pratiquement instantané pour une élévation de température de 100°C par heure. Cette vitesse de chauffe est sensiblement celle qui est utilisée ; de plus, nous maintenons pendant une demi-heure la température choisie avant de commencer l'expérience proprement dite. Le catalyseur est donc dans un état d'hydratation défini et stable dans les conditions de son utilisation.

Nous allons présenter maintenant les résultats expérimentaux des expériences de craquage réalisées soit en phase homogène avec le réacteur vide, soit en présence d'alumine ainsi stabilisée du point de vue de son hydratation.

CHAPITRE III

LE CRAQUAGE - RESULTATS EXPERIMENTAUX

En utilisant les techniques décrites précédemment, nous avons effectué un premier craquage dans le réacteur vide porté à 730° C et alimenté avec un débit donné de vapeur de toluène dilué dans l'azote porteur. Le même débit, avec la même dilution a été utilisé quand l'alumine seule était employée comme catalyseur, les températures étudiées variant entre 450 et 900° C. Les résultats obtenus sont tout d'abord exposés : ils permettent de comparer le craquage homogène et la catalyse sur alumine seule.

Dans les mêmes conditions d'alimentation en hydrocarbure, en explorant le même domaine de température, nous avons opéré avec des charges de catalyseur qui représentent la même quantité de la même alumine mais ayant subi des imprégnations d'oxyde de chrome ou d'oxyde de zinc. Les renseignements ainsi obtenus sont alors présentés et comparés aux précédents afin de mettre en évidence l'influence de l'imprégnation.

On constate que la complexité du mélange obtenu n'est pas affectée par l'imprégnation. De plus, tous les corps trouvés ne peuvent pas être considérés comme directement issus du toluène. La question se pose de savoir s'il existe une ou plusieurs séries d'étapes intermédiaires expliquant la formation des différents corps à partir du toluène. Il semble à priori possible de résoudre ce problème en diminuant le taux de conversion, ce qui a été fait en augmentant la dilution dans l'azote et le débit d'alimentation.

Les résultats des expériences menées dans ces conditions sont exposés dans une troisième partie. Ils permettent de déterminer la suite des étapes conduisant au naphthalène. La formation de l'anthracène et celle du phénanthrène sont possibles par plusieurs voies convergentes. Ces trois corps sont les termes de séries d'intermédiaires qui rendent compte de la présence de la plupart des hydrocarbures trouvés dans le mélange.

III. 1. Action catalytique de l'alumine seule - Influence de la température

Le passage du toluène à travers le réacteur vide porté à haute température permet de réaliser un craquage homogène dont les conditions opératoires et les résultats sont d'abord présentés.

Nous exposerons ensuite les résultats concernant l'action catalytique de l'alumine seule quand la température varie, les autres conditions restant fixées de la manière suivante :

1) hauteur du lit du catalyseur	12 cm $\pm$ 0,5
2) porosité de l'empilement	40 % $\pm$ 0,5
3) volume du catalyseur	66 cm ³
4) débit d'azote ramené à 750 mm de mercure et 20° C	570 ml/mn
5) température du saturateur	80,5 °C ($\pm$ 0,1)
6) pression partielle du toluène dans l'azote	292 mm $\pm$ 3 mm
7) pression totale des gaz	750 mm

Les températures d'essai :

(1) 534 °C	(2) 577 °C	(3) 615 °C	
(4) 700 °C	(5) 756 °C	(6) 787 °C	(7) 812 °C

III. 1. 1. Craquage homogène

Celui-ci est réalisé en alimentant le réacteur, vide de tout remplissage et porté à 730° C, par un mélange azote-toluène respectant les conditions 4, 5 et 6 ci-dessus. Cette expérience permet d'établir le tableau (7).

Tableau 7

ANALYSE DES PRODUITS DU CRAQUAGE HOMOGÈNE

Température : 730 °C

HYDROCARBURES	POURCENTS *
Benzène	0,041
Toluène	99,6 ± 0,2
+ Alcoyl-Benzènes	
Hydro-Naphtalène	0,004
Naphtalène	0,013
Méthyl-Naphtalène	0,0038
Diphényle	0,006
Diphényl-Méthane	0,025
Phényl-Toluène	0,060
Bitolyle	0,046
Dibenzyle	0,114
Stilbène	0,029
Phénanthrène + Anthracène	0,0165

* Les pourcentages sont donnés en poids.

On constate que de nombreux corps sont formés lors du craquage homogène. Certains d'entre eux avaient déjà été signalés (46) en particulier quand le toluène est dilué dans un gaz inerte. Ce sont le benzène, le dibenzyle, le stilbène et l'anthracène. Mais la présence des autres n'avait pas encore été indiquée, à notre connaissance, aussi a-t-elle été particulièrement vérifiée.

Nous verrons ultérieurement les mécanismes qui pourraient justifier la formation de bitolyle, phényltoluène, diphenyl-méthane, diphenyle, phénanthrène, alcoyl-benzène, hydronaphtalène et naphtalène.

On note aussi sur le tableau 7 l'importance relative de la somme phenyl-toluène + dibenzyle + bitolyle + stilbène qui sont les hydrocarbures les plus facilement formés à partir du toluène. Le corps le plus abondant est le dibenzyle comme cela a déjà été signalé par SZWARC (46)

Le phénanthrène et l'anthracène ont la même formule brute et des propriétés voisines. La colonne utilisée en donne une séparation incomplète mais suffisante pour affirmer la présence de l'un et de l'autre : les sommets des deux pics sont séparés par un "col". L'étude détaillée du craquage homogène étant hors de notre propos, nous n'avons pas cherché à réaliser la séparation chromatographique complète pour cette analyse.

En résumé, lors du craquage homogène, nous avons donc noté la présence de corps assez nombreux mais en faible quantité ; le produit le plus abondant est le dibenzyle.

III. 1. 2 Craquage en présence d'Alumine

Le tableau 8 et les graphiques (8a) et (8b) qui en sont déduits traduisent les résultats. Ils nous permettent de constater que :

- 1) la complexité du mélange est aussi grande que précédemment.
- 2) la proportion du toluène transformée augmente avec la température,
- 3) le benzène est le produit principal : il se forme en quantité plus grande que tous les autres réunis,
- 4) dans les conditions opératoires étudiées, les produits de transformation sont tous d'autant plus abondants dans le mélange que la température est plus élevée,

Tableau 8

ANALYSES DES PRODUITS DE CRAQUAGE AVEC L'ALUMINE ACTIVEE

NON IMPREGNEE

Catalyseur 3 (Alumine "A")

	534 °C	577 °C	615 °C	700 °C	734 °C	787 °C	812 °C
	%	%	%	%	%	%	%
Benzène	0,061	0,200	0,86	4,07	10,5	13,1	20,1
Toluène	99,6	99,5	98,5	94,1	87,0	83,0	75,7
Alcoyl-Benzènes							
Naphtalène	0,0006	0,0088	0,066	0,096	0,204	0,125	0,163
Diphényle	indosable	0,005	0,014	0,080	0,185	0,246	0,396
Diphényl-méthane	-	0,005	0,020	0,076	0,110	0,188	0,223
Phényl-toluène	-	0,006	0,036	0,131	0,171	0,200	0,418
Dibenzyle	0,004	0,010	0,048	0,240	0,246	0,120	0,292
Fluorène	-	0,002	0,018	0,064	0,148	0,101	0,2
Stilbène	0,0081	0,026	0,092	0,380	0,240	0,222	0,450
Phénanthrène							
Anthracène	0,00025	0,008	0,035	0,095	0,137	0,124	0,214

Les pourcentages sont donnés en poids.

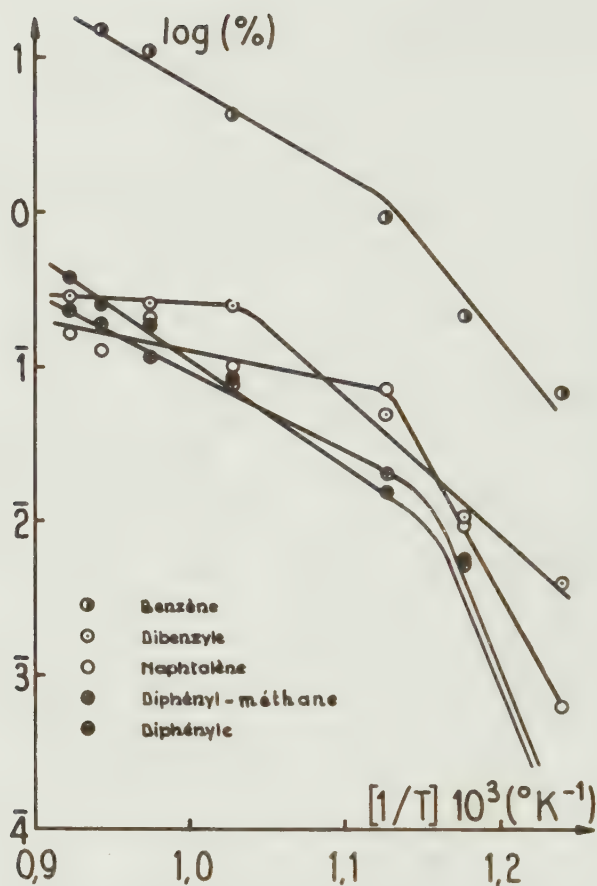


Fig. 8 a - Craquage sur le catalyseur n° 3
Influence de la température

5) sur les graphiques 8a et 8b représentant la variation du logarithme de la concentration de chaque produit (exprimée en pourcents) en fonction de l'inverse de la température absolue, les points relatifs à un même corps se placent sensiblement sur deux segments de droite ; la pente de celui qui correspond aux basses températures est généralement beaucoup plus grande en valeur absolue que l'autre.

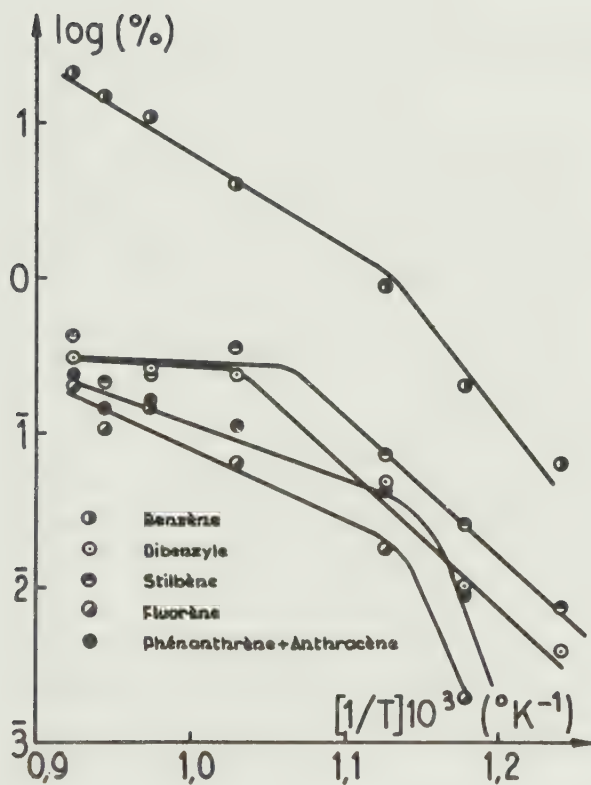


Fig. 8 b - Craquage sur le catalyseur n° 3
Influence de la température

6) pour tous les corps sauf le dibenzyle et le stilbène, le changement de pente a lieu aux environs de 600 °C.

III. 1. 3. Comparaison des deux types de craquage

La comparaison des résultats donnés sur les tableaux 7 et 8 montre que :

1) la présence d'alumine dans le réacteur multiplie le taux de conversion par un facteur supérieur à 10. Ainsi, à 730 °C, en phase homogène il est de 0,4 % alors qu'à 700 °C avec de l'alumine, il est de 5,9 %. Cet effet est encore accru du fait que la présence de l'alumine dans le réacteur diminue le temps de passage du mélange.

2) la proportion relative des produits formés est modifiée ; les produits principaux ne sont plus les mêmes,

3) les corps sont tous obtenus en quantité plus grande. Toutes les réactions sont donc catalysées mais cette action n'est pas de la même importance dans tous les cas,

4) la catalyse ne donne pas un mélange moins complexe ; le corps principal, le benzène est très abondant mais on peut noter et doser des corps dont il n'a pas été possible de déterminer la présence avec certitude lors de l'analyse du craquage en phase homogène (fluorène par exemple).

L'alumine a donc un effet catalytique ; sa présence accroît le taux de conversion (effet accélérateur) et favorise la formation de certains produits comme le benzène (sélectivité).

III. 2. Action catalytique de l'alumine imprégnée - Influence de la température

Pour étudier l'influence des imprégnants, on a substitué au catalyseur 3, les catalyseurs 4 et 5 dans le réacteur. Pour que les résultats présentent une certaine cohérence, le poids de l'alumine avant imprégnation est, dans les deux cas, le même que celui qui a

permis de faire les expériences précédentes. Le volume occupé est pratiquement identique car la granulométrie est la même. Le taux d'imprégnation mesuré en poids est de 10,5 % pour Cr_2O_3 et 15,8 % pour ZnO . Les conditions opératoires sont les mêmes que précédemment et les températures d'essais sont les suivantes :

a) pour le catalyseur 4 (Cr_2O_3) :

513 - 607 - 753 - 773 et 855 °C

b) pour le catalyseur 5 (ZnO) :

487 - 534 - 588 - 654 - 688,5 et 725 °C

Avec le catalyseur 5, on n'a pas opéré au-dessus de 725 °C car à cette température, on constate une distillation du zinc qui se dépose à la sortie du réacteur. Les résultats des analyses sont présentés dans les tableaux 9 et 10 à partir desquels sont établis les diagrammes dans le système des coordonnées qui a été utilisé précédemment (fig. 9a et b, 10a et b).

III. 2. 1. Craquage en présence d'alumine imprégnée de Cr_2O_3

Tableau 9

ANALYSE DES PRODUITS DE CRAQUAGE AVEC LE CATALYSEUR 4

Alumine imprégnée de Cr_2O_3 (10,5 %)

	513 °C	607 °C	753 °C	773 °C	855 °C
	%	%	%	%	%
Benzène	0,276	3,52	5,68	13,9	17,4
Toluène	99,5	96,0	93,1	84,2	80,0
Alcoyl-benzènes					
Naphtalène	0,002	0,025	0,096	0,106	0,169
Diphényle	0,026	0,032	0,168	0,377	0,479
Diphényl-méthane	0,010	0,023	0,056	0,116	0,209
Phényl-toluène	0,009	0,020	0,093	0,188	0,446
Dibenzyle	0,043	0,102	0,205	0,206	0,245
Fluorène	0,010	0,016	0,070	0,167	0,205
Stilbène	0,105	0,214	0,156	0,328	0,230
Phénanthrène					
Anthracène	0,033	0,081	0,366	0,367	0,249

Les pourcentages sont donnés en poids.

De l'examen du tableau (9), et des figures 9a et b concernant l'alumine imprégnée d'oxyde de chrome, il ressort que :

- 1) l'imprégnation ne modifie pas la complexité du mélange,
- 2) la proportion de toluène transformée croît avec la température d'essai,

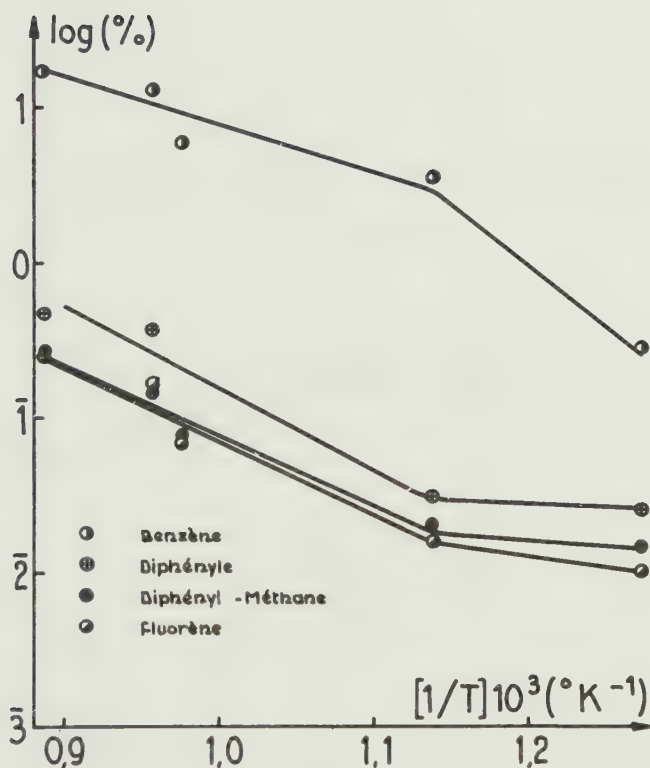


Fig. 9 a - Craquage sur le catalyseur n° 4
Influence de la température

3) le benzène est le principal produit de cette transformation. Il se forme en quantité supérieure à la somme de tous les autres hydrocarbures réunis. Ce résultat ne semble pas pouvoir être extrapolé vers les trop basses températures (c'est-à-dire inférieures à 500 °C).

4) la concentration du stilbène varie peu ; celle du phénanthrène et de l'anthracène passent par un maximum,

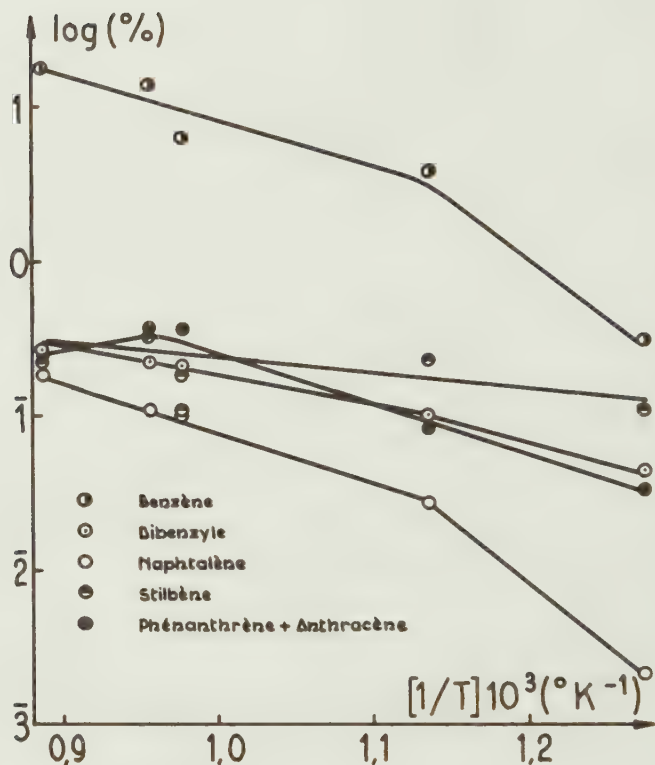


Fig. 9 b - Craquage sur le catalyseur n° 4
Influence de la température

5) quand la courbe représentative dans les coordonnées employées, est assimilable à deux segments de droites, la pente la plus forte en valeur absolue ne correspond pas forcément au domaine des basses températures. Mais le changement de pente se fait également autour de $600^\circ C$.

6) les modifications apparaissent surtout aux basses températures (au-dessous de $550^\circ C$) ; pour le stilbène, elles sont apparentes au-dessous de $500^\circ C$.

III. 2. 2. Craquage en présence d'alumine imprégnée de ZnO

Tableau 10

ANALYSE DES PRODUITS DE CRAQUAGE AVEC LE CATALYSEUR 5

Alumine imprégnée de ZnO (15,8 %)

	487 °C	534 °C	588 °C	654 °C	688,5 °C	725 °C
	%	%	%	%	%	%
Benzène	0,156	0,290	1,12	3,02	12,1	8,2
Toluène	99,7	99,4	97,4	95,8	86,2	90,1
Alcoyl-benzènes						
Naphtalène	-	0,001	0,007	0,034	0,038	0,070
Diphényle	0,003	0,010	0,054	0,058	0,137	0,171
Diphényl-méthane	0,010	0,030	0,156	0,063	0,208	0,134
Phényl-toluène	0,03	0,012	0,050	0,045	0,111	0,134
Dibenzyle	0,044	0,080	0,329	0,299	0,253	0,175
Fluorène	0,005	0,012	0,058	0,044	0,108	0,113
Stilbène	0,020	0,120	0,502	0,316	0,670	0,450
Phénanthrène						
Anthracène	0,011	0,029	0,098	0,188	0,159	0,310

Les pourcentages sont donnés en poids.

Cette imprégnation a été réalisée parce que cet oxyde n'était pas mentionné dans les brevets de MATTOX et GROSSE (2) et parce qu'il est connu que ce corps a des propriétés catalytiques différentes de celles de l'oxyde de chrome. Il est donc intéressant de comparer son action à celle du chrome.

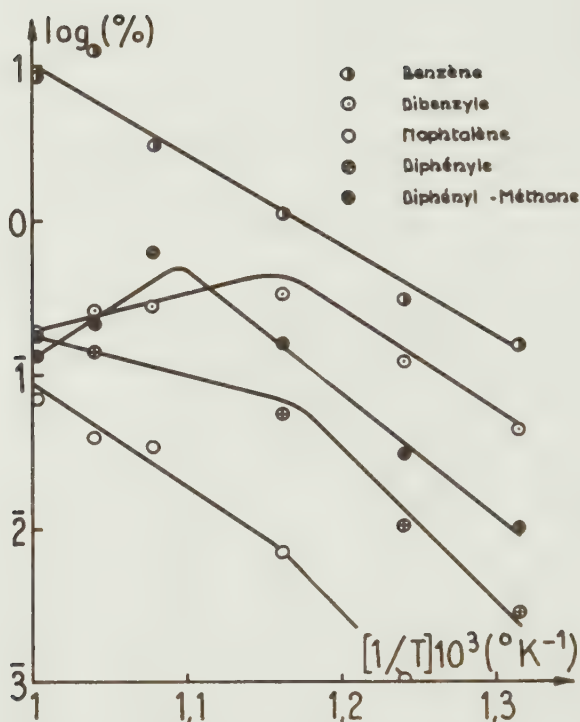


Fig. 10 a - Craquage sur le catalyseur n° 5
Influence de la température

Les résultats (tableau 10 et figures 10a et 10b) nous permettent de faire des constatations analogues aux précédentes relatives à la complexité du mélange, à l'accroissement du taux de conversion du toluène avec la température et à la production importante du benzène.

Les produits les plus abondants sont ensuite le stilbène et le dibenzyle puis le diphényl-méthane. Il faut remarquer le faible taux de production du naphtalène : la courbe

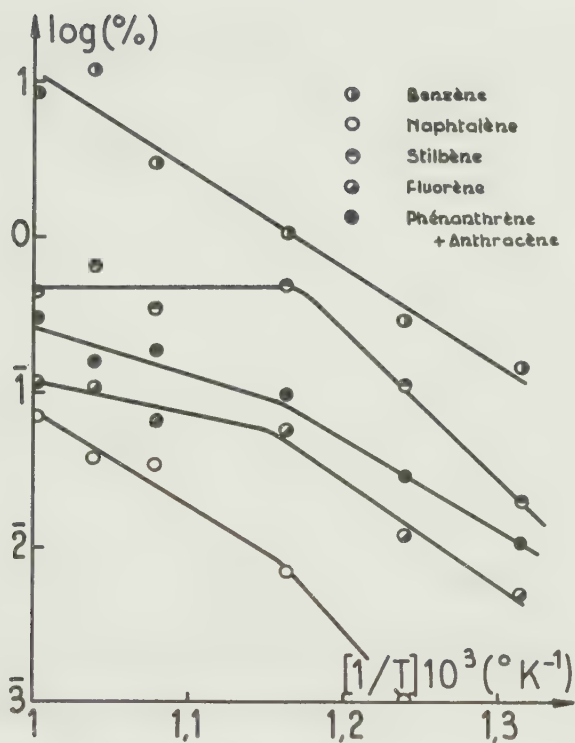


Fig. 10 b - Craquage sur le catalyseur n° 5
Influence de la température

correspondant à ce corps est toujours placée en-dessous de celle des autres.

On remarque ensuite que l'allure des courbes n'est pas la même d'un hydrocarbure à l'autre, dans le domaine exploré.

Pour le benzène, tous les points s'alignent sur une seule droite.

Pour chacun des autres corps, ils se placent selon deux segments. La pente de celui qui correspond au domaine des basses températures est négative et celle de l'autre augmente en valeur algébrique pouvant même devenir quelquefois positive. La formation du corps correspondant passe par un maximum quand la température croît. C'est le cas du diphénylméthane, du dibenzyle et peut-être du stilbène.

III. 2. 3. Comparaison des résultats

Il est intéressant de comparer les résultats relatifs à la production d'un même corps selon que le catalyseur employé est l'alumine seule ou imprégnée. Le plus commode pour cela est de donner sur un même graphique les trois courbes relatives au même produit.

L'influence de l'imprégnation varie selon l'hydrocarbure dont on examine la production. Dans l'ensemble, cette influence est pratiquement nulle aux plus hautes températures du domaine exploré ; l'effet catalytique de l'alumine est favorisée par l'adjonction d'oxyde de chrome aux basses températures et par celle d'oxyde de zinc aux températures moyennes.

1 - Pour le benzène (fig. 11) : compte tenu des remarques générales, l'imprégnation à l'oxyde de chrome est particulièrement efficace ; avec l'oxyde de zinc, on n'observe pas de changement de pente.

2 - Pour le naphthalène (fig. 12) : la présence d'imprégnant ralentit la formation de naphthalène (surtout ZnO).

Fig. 11 - Comparaison des catalyseurs - Cas du benzène -

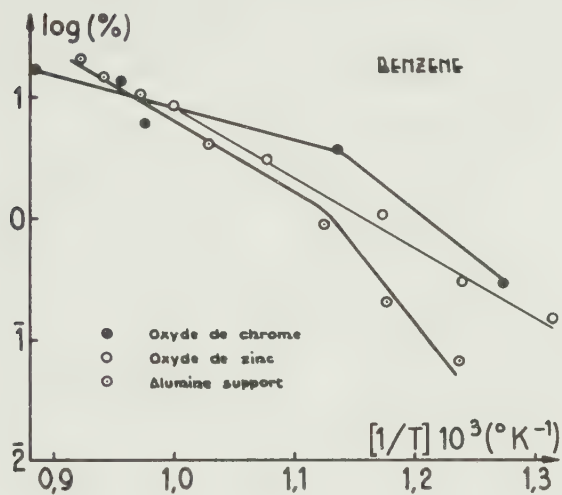
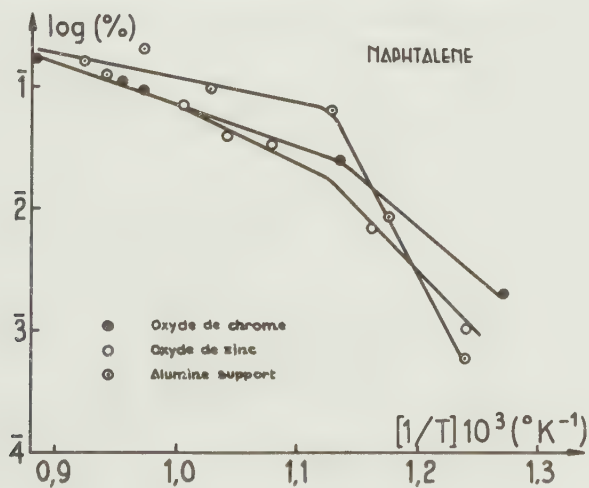


Fig. 12 - Comparaison des catalyseurs - Cas du naphthalène -



3 - Pour le diphényle (fig. 13), le diphényl-méthane (fig. 14) et le fluorène (fig. 15) : les trois familles de courbes présentent des caractères analogues ; l'oxyde de chrome favorise beaucoup la formation de ces hydrocarbures au-dessous de 600 °C ; l'oxyde de zinc est également très efficace notamment vis-à-vis du diphényl-méthane aux moyennes températures.

Fig. 13 - Comparaison des catalyseurs - Cas du diphényle -

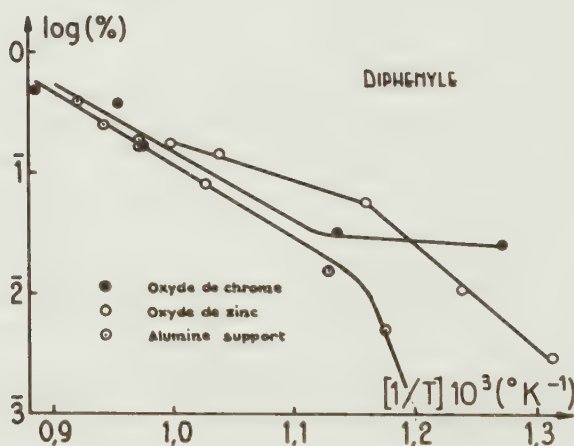


Fig. 14 - Comparaison des catalyseurs - Cas du diphényl-méthane -

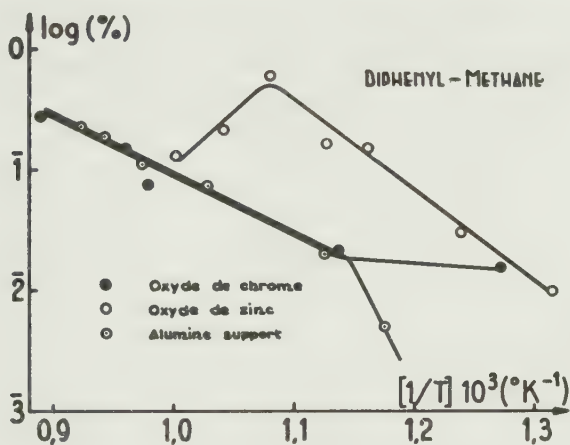
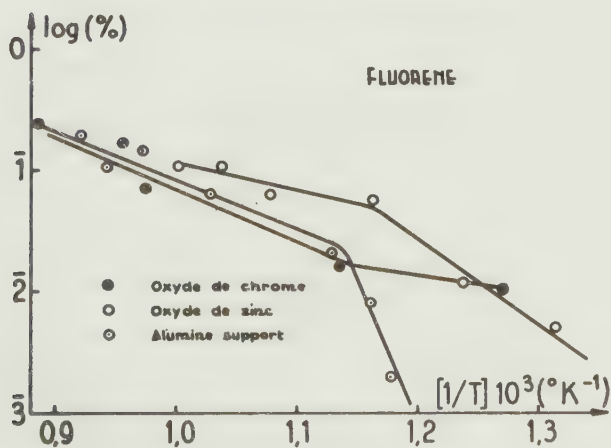


Fig. 15 - Comparaison des catalyseurs - Cas du fluorène -



4 - Le dibenzyle (fig. 16) et le stilbène (fig. 17) se forment également plus facilement en présence d'oxyde de chrome à basse température et surtout d'oxyde de zinc vers 600 °C.

5 - En ce qui concerne le phénanthrène et l'anthracène (fig. 18), on voit que la présence d'un imprégnant joue un rôle favorable dans tout le domaine de température exploré. Aux plus hautes températures, l'effet du chrome s'annule.

Fig. 16 - Comparaison des catalyseurs - Cas du dibenzyle -

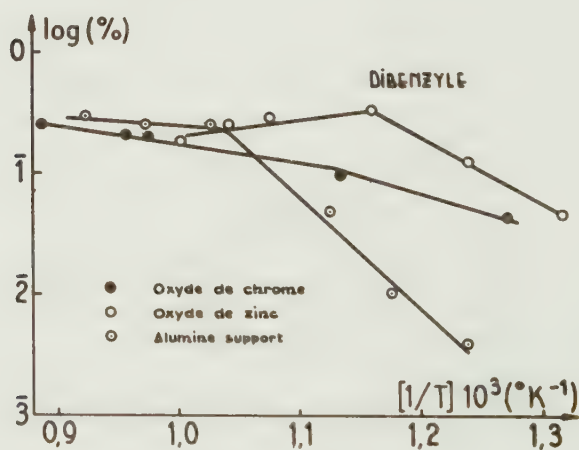


Fig. 17 - Comparaison des catalyseurs - Cas du stilbène -

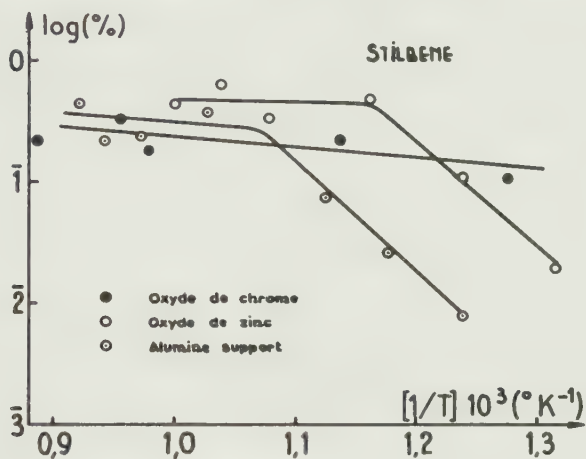
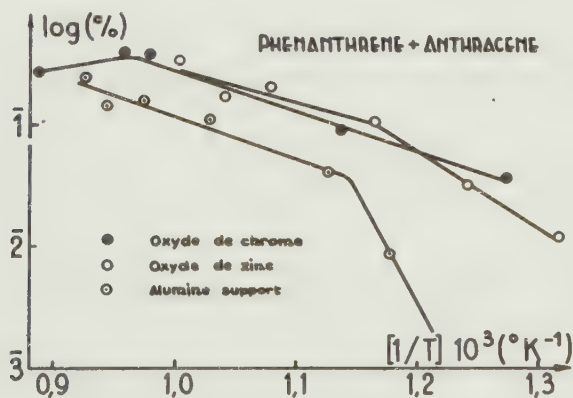


Fig. 18 - Comparaison des catalyseurs - Le couple phénanthrène + anthracène -



III. 3. Influence du temps de passage

Dans les essais précédents, bien que le taux de conversion soit très faible, on obtient un grand nombre de produits qui correspondent vraisemblablement à des transformations complexes. Pour faire apparaître les premières étapes de la réaction, on a diminué le temps de passage t du toluène dans le réacteur.

$$t = \frac{V}{Q}$$

où V est le volume du réacteur occupé par les gaz,

Q est le débit gazeux dans les conditions de température et de pression de l'essai.

L'influence de ce temps de passage sur le taux de conversion joue d'une manière complexe. Alors que certaines molécules peuvent traverser le réacteur sans pratiquement rencontrer de catalyseur, d'autres peuvent être adsorbées plusieurs fois, plus ou moins longtemps. En moyenne, cette "durée de contact" dépend du temps de passage dans le réacteur : si on augmente le débit d'alimentation des gaz, on diminuera la "durée de contact" et le taux de conversion. Par ailleurs, si on diminue la concentration du toluène dans le gaz porteur, on diminue par là-même la probabilité des réactions secondaires.

Nous avons donc utilisé le catalyseur 3 dans de nouvelles conditions expérimentales qui sont les suivantes :

a) Les débits d'azote Q ont été pris respectivement égaux à :

(1) 500 (2) 760 (3) 815 (4) 1080 (5) 2970 ml/mn

b) Les temps de passage correspondants sont de :

199 131 122 92 34 milliseconde

Tableau 11

INFLUENCE DU TEMPS DE PASSAGE

Temps de passage (milliseconde)	34	92	122	131	200
Benzène	0,377	0,420	2,0	3,280	10,8
Toluène	99,5	97,3	93,9	92,1	81,1
Ethyl-benzène + (mdp) xylène		0,153	0,180	0,248	0,475
O-Xylène	traces	0,173	0,428	0,559	1,01
Propyl-benzène		-	0,004	0,003	0,002
1-2-4 Triméthyl-benzène		0,018	0,064	0,083	0,115
1-2-3 Triméthyl-benzène		0,009	0,004	0,004	0,004
Tetraméthyl-benzène		0,009	0,006	0,005	0,004
Diéthyl-benzène		0,023	0,111	0,155	0,188
Hydro-naphtalène		-	0,011	0,155	0,011
Naphtalène		0,035	0,121	0,151	0,368
-Méthyl-naphtalène		0,005	0,026	0,025	0,054
-Méthy-naphtalène		0,004	0,012	0,021	0,020
Diéthyl-naphtalène		0,034	0,061	0,086	0,084
Diphényle		0,016	0,075	0,080	0,460
Diphényl-méthane		0,099	0,235	0,269	0,425
Phényl-toluène	traces	0,146	0,157	0,196	0,122
m-Phényl-toluène		0,055	0,072	0,085	0,039
Toluyil-toluène		0,084	0,297	0,332	0,854
Dibenzyle	0,15	0,503	0,694	0,631	0,751
Ortho-bitoyle		0,066	0,084	0,121	0,115
Hydro-anthracène		0,179	0,443	0,447	0,577
Fluorène	traces	0,197	0,414	0,423	0,538
Méthyl-fluorène		0,065	0,143	0,127	0,154
Stilbène		0,053	0,257	0,196	0,648
Phénanthrène		0,071	0,250	0,205	0,246
Anthracène		0,050	0,117	0,057	0,176
Carbures supérieurs		0,114	0,146	0,167	0,980

c) 1) hauteur du lit du catalyseur	: $8,5 \text{ cm} \pm 0,5$
2) porosité de l'empilement	: $40 \% \pm 0,5$
3) volume du catalyseur	: 46 cm^3
4) température du saturateur	: $73 ^\circ\text{C} \pm 0,25$
5) pression partielle du toluène	: 224 mm de mercure
6) température du four	: $702 ^\circ\text{C} \pm 1 ^\circ\text{C}$

Les résultats sont présentés dans le tableau (11) qui nous a permis de tracer, pour chaque corps, la courbe de pourcentage formé (ou consommé dans le cas du toluène) en fonction du temps de passage (fig. 19 à 25).

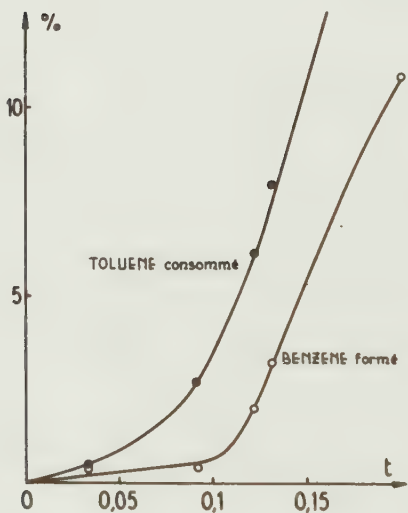


Fig. 19 - Toluène consommé et benzène formé en fonction du temps de passage t .

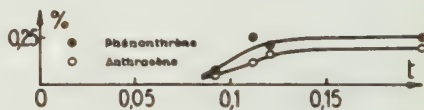


Fig. 20 - Phénanthrène et anthracène formés en fonction du temps de passage t .

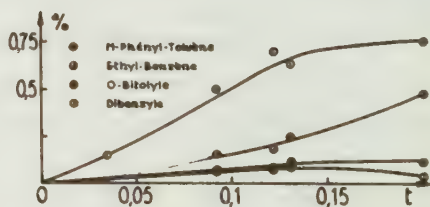


Fig. 21 - Phényl-toluène, éthyl-benzène, bitolyte et dibenzyle formés en fonction du temps de passage t .

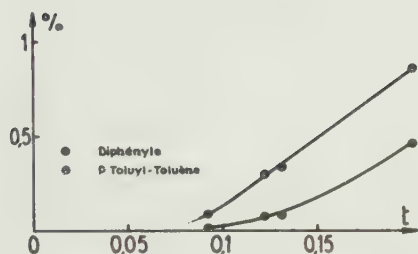


Fig. 22 - Diphényle et toluy-toluène formés en fonction du temps de passage t .

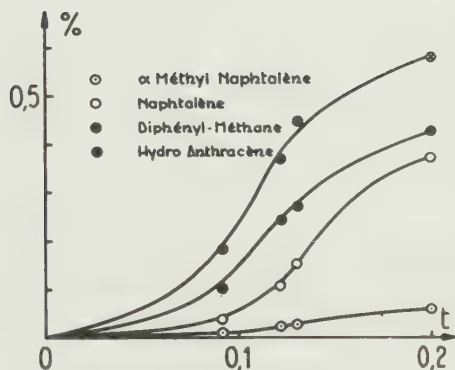


Fig. 23 - Méthyl-naphtalène, naphtalène, diphényl-méthane et hydro-anthracène, formés en fonction du temps de passage t .

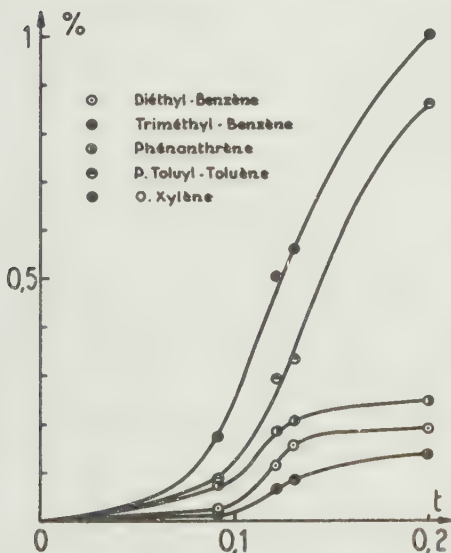


Fig. 24 - Diéthyl-benzène, triméthyl-benzène, phénanthrène, toluy-toluène et o xylène, formés en fonction du temps de passage t .

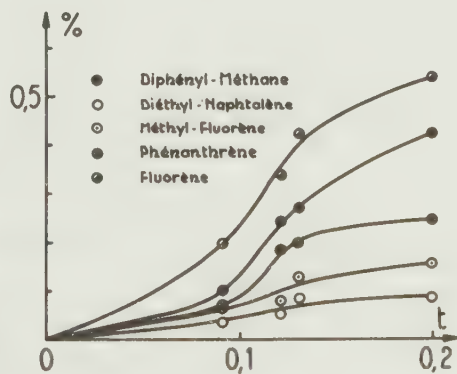


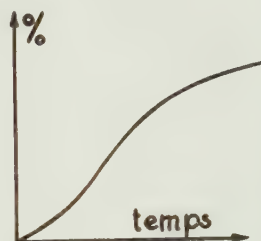
Fig. 25 - Diphényl-méthane, diéthyl-naphtalène, méthyl fluorène, phénanthrène et fluorène formés en fonction du temps de passage t .

On trouve ainsi deux types principaux de courbes qui sont représentés respectivement sur les figures 26 et 27.

Fig. 26



Fig. 27



Cela n'implique pas forcément deux types différents de comportements car l'évolution du phénomène représenté par la figure 26 peut n'avoir pas été suffisante pour faire apparaître le changement de concavité que montre la figure 27.

Pour les faibles temps de passage, les courbes ont une concavité tournée vers le haut. Celle du dibenzyle semble faire exception, on peut lui donner la forme classique (fig. 28) ou la forme sigmoïde (fig. 29).

Fig. 28

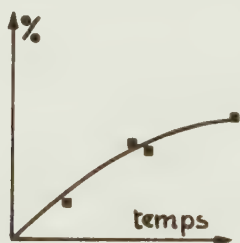
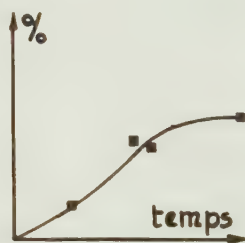


Fig. 29



L'ensemble des résultats que nous venons d'exposer sera discuté et interprété dans le chapitre suivant.

CHAPITRE IV

LE CRAQUAGE - INTERPRETATION DES RESULTATS

Les résultats que nous venons d'exposer permettent d'étudier les mécanismes des réactions tant en phase homogène qu'en présence de catalyseurs.

Dans un premier temps, nous examinerons les précisions apportées sur le craquage en phase homogène. On verra ainsi comment un petit nombre de radicaux libres, formés à partir du toluène réagissent soit sur le toluène lui-même soit entre eux pour conduire à tous les produits formés.

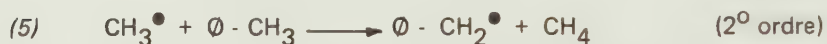
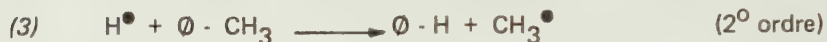
Nous considérerons ensuite les résultats obtenus en présence de catalyseurs. Le fait le plus marquant est la modification des proportions des différents corps formés. Par ailleurs, l'hypothèse selon laquelle les hydrocarbures donneraient naissance à des ions lors des réactions de craquage catalytique, est maintenant classique. Pour en tenir compte, nous serons amenés à envisager un mode d'adsorption des molécules sur les sites actifs, ce qui entraîne des conséquences sur la nature du site actif et son intervention au cours des réactions en phase adsorbée.

Notre hypothèse concernant le mode d'adsorption sur les sites actifs suggère des expériences qui seront présentées dans le chapitre suivant.

IV. 1. Le craquage thermique en phase gazeuse.

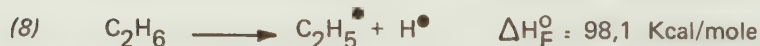
A partir des résultats de l'analyse qualitative, nous pouvons essayer de préciser les premières réactions qui se produisent. On peut ensuite bâtir des hypothèses de mécanismes pour rendre compte des produits obtenus.

L'étude du craquage du toluène a été menée en phase homogène par SZWARC (46) (47) et ses collaborateurs (48) (49). Selon ces auteurs, une liaison C-H du méthyle serait rompue la première en déterminant la formation d'un radical libre et d'un atome d'hydrogène. Les espèces ainsi formées réagissent à leur tour. Les premières réactions seraient :



Cette initiation par rupture d'une liaison C-H s'explique assez facilement par la thermodynamique.

Si l'énergie de la liaison C-C est en effet généralement plus faible que celle de C-H dans le cas d'un hydrocarbure aliphatique, cela n'est pas le cas avec les aromatiques. Ainsi, pour l'éthane $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$, on trouve dans la littérature (50).



mais pour le toluène :



et à partir d'autres données, citées dans la même référence (50), nous avons calculé :



On voit donc que, dans ce cas, c'est la liaison $C_{ar} \longleftrightarrow C_{al}$ qui est la plus forte. Cette différence est due à la stabilisation du radical ϕCH_2° par suite des formes possibles de résonance.

Le calcul de liaison a été fait à partir de la valeur 100,6 Kcal/mole pour l'énergie de la liaison $C_6H_5 - H$ que GEORGE GLOCKLER (52) considère comme la plus probable et que est établie en prenant $Q_S = 170$ Kcal/mole pour la chaleur de sublimation du carbone graphite.

Ce même auteur en partant de la valeur $Q_S = 135$ Kcal/mole proposée par ailleurs (53) trouve 92,4 Kcal/mole pour l'énergie de liaison C-H dans le cas du benzène. Il en déduit $\Delta H_F^{\circ} = 84,2$ Kcal/mole pour la réaction (10). La liaison $C_{ar} \longleftrightarrow C_{alcoyl}$ est encore la plus énergétique. Les valeurs de GLOCKLER ne sont données par l'auteur qu'à titre indicatif comme il le fait remarquer lui-même. En effet, le calcul est conduit en s'appuyant sur certaines hypothèses (additivités des chaleurs, valeurs de Q_S etc...) qui peuvent avoir une très grande incidence sur le résultat final : l'exemple que nous avons donné sur les variations du résultat en fonction de la valeur prise pour Q_S est caractéristique à cet égard.

Dans les produits de décomposition thermique homogène du toluène, SZWARC (46) trouve essentiellement de l'hydrogène, du méthane, du dibenzyle et du benzène. D'autres auteurs (54) ont signalé également la présence du stilbène et d'un peu d'anthracène. La proportion de ces deux corps augmente quand la température croît ou quand la pression du gaz porteur augmente.

Dans nos conditions opératoires, la pression relative du gaz porteur (azote) représente environ les 3/5 de la pression totale. Il n'est donc pas surprenant de trouver de l'anthracène et du stilbène comme on peut le constater sur le tableau (7). A côté de ces produits signalés dans la littérature, nous avons constaté la présence d'alcoyl-benzènes, d'hydronaphtalène, de naphtalène et de naphtalènes substitués, de diphenyle, de diphenyl-méthane, de phényl-toluène sans compter le phénanthrène qui se forme à côté de l'anthracène

Nous avons pu mettre en évidence ces produits qui n'avaient pas été signalés jusqu'à présent grâce à la sensibilité de l'analyse chromatographique.

La formation de tous ces corps peut s'interpréter par des mécanismes analogues à ceux que SZWARC a proposé.

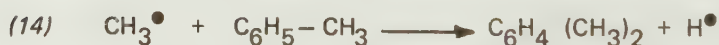
Benzène

Nous l'avons vu se former à la suite des réactions (2) et (3). Nous pouvons aussi envisager d'autres mécanismes car à température élevée (700 °C) une rupture $C_{ar}-C_{al}$ peut également se produire.



Alcoyl - benzènes

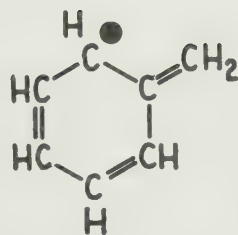
Les radicaux libres $CH_3^\bullet$ produits par les réactions (3) et (11) peuvent se fixer sur le toluène pour donner des alcoyl-benzènes :



On peut aussi avoir la réaction de terminaison de chaîne par la combinaison de deux radicaux :



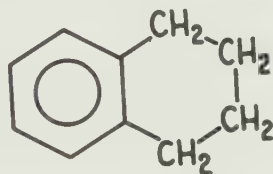
Les résultats expérimentaux montrent également que la formation de "xylènes" se fait plutôt sous la forme d'orthoxylène, ce qui implique une réactions du $C_6H_5CH_2^\bullet$ sous sa forme mésomère .



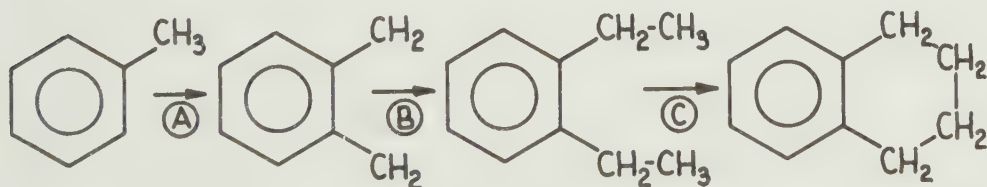
Cette réaction est analogue à celle qui a été indiquée précédemment (3).

Naphtalène et hydro-naphtalène

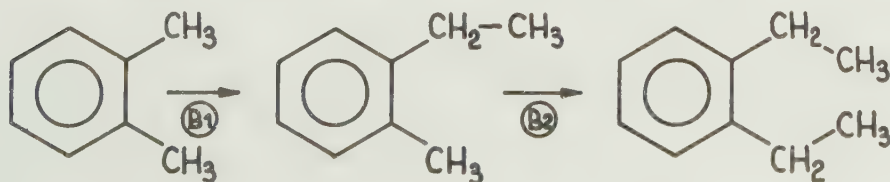
On a observé la présence de petites quantités d'hydro-naphtalène et de naphtalène. Le passage de l'hydro-naphtalène au naphtalène est facile. Plus complexe est l'explication de la formation du tetra hydro-naphtalène.



qui suppose les transformations :



Nous n'avons pas mis en évidence toutes ces étapes dans le cas du craquage homogène. Nous les proposons pourtant par analogie avec les résultats que nous avons trouvés lors de la catalyse. L'étape B peut se décomposer en :

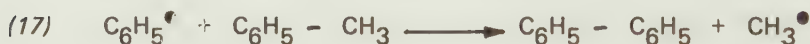


Diphényle

La faible proportion du diphényle (0,006 %) par rapport au benzène (0,04 %) pourrait s'expliquer par des réactions telles que :



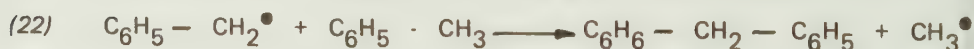
La réaction (17) implique l'action sur le toluène d'un radical $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$ qui provient soit de (11) c'est-à-dire du phényl formé comme produit primaire, soit de (16) soit encore du craquage du benzène. La réaction (18) suppose que ce phényl peut réagir sur le benzène. Il est difficile de dire quelle est la réaction dominante car l'action du phényl sur le toluène qui est la plus probable donne les trois réactions concurrentes :



ce qui diminue de manière difficile à évaluer la probabilité de (17) et peut rendre sa contribution équivalente à celle de (18) pour la formation du diphényle.

Diphényl-méthane

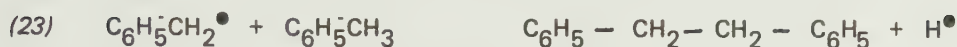
C'est un produit que nous avons vu apparaître lors de la réaction (19). Il peut aussi se former par :



Le diphényl-méthane étant en proportion relativement importante, il est probable qu'il faille le considérer comme un des produits formés dans les tout premiers stades de la réaction. C'est donc la réaction (22) qui doit être prépondérante. Les autres (19) et (21) supposent l'action de produits secondaires voire tertiaires dont la concentration est plus faible.

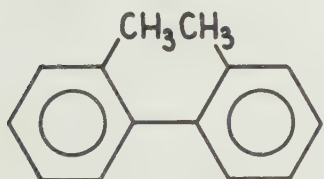
Dibenzyle

On peut très facilement rendre compte de sa formation à partir de :

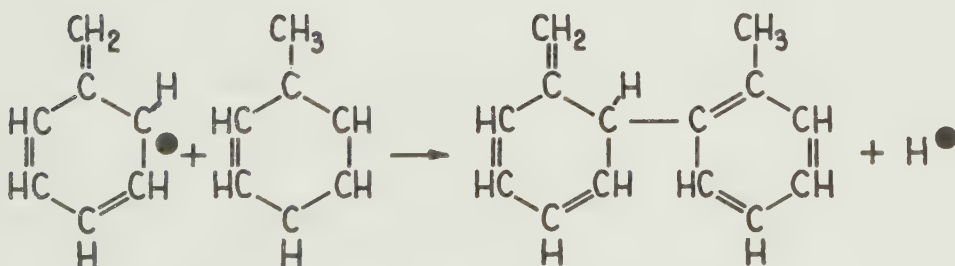


Cette réaction est la plus probable : non seulement elle se fait par l'action du radical libre le plus facilement formé sur le corps de départ, comme la réaction (22), mais encore elle nécessite relativement peu d'énergie puisqu'elle n'entraîne pas la rupture d'une liaison $\text{C}_{\text{aromatique}} - \text{C}_{\text{méthyle}}$. En effet le dibenzyle est le produit le plus abondant, il représente la moitié du toluène transformé.

Bitolyle



Sa présence et celle de ses isomères s'expliquent par la réaction du radical benzyl sur le toluène mais il faut supposer que le radical est sous forme mésomère :



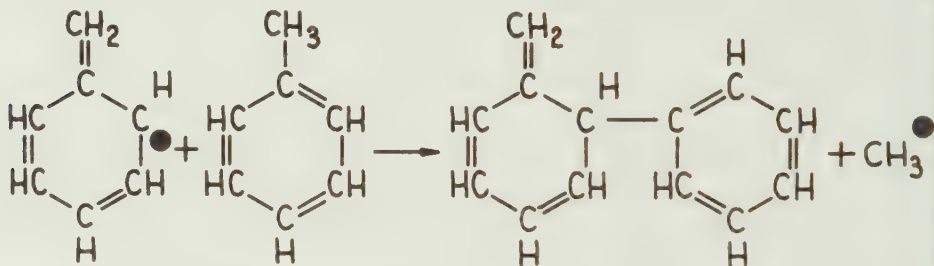
Il faut admettre que la forme obtenue instable donne, après migration de l'hydrogène et réarrangement des liaisons, du bitolyle, l'ortho ortho' par exemple. Mais rien n'impose que la molécule obtenue présente une symétrie et les isomères se forment également.

Phényl-toluène

Il pose le même problème que le corps précédent. On conçoit certes qu'il puisse se former par réaction d'un phényl sur le toluène initial selon :



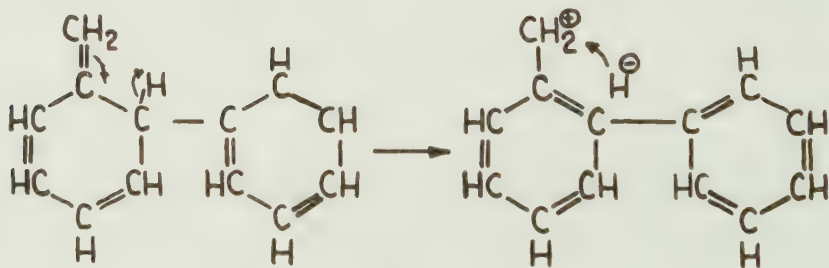
mais la proportion relativement forte de ce corps nous fait penser que la réaction du radical benzyl sous sa forme mésomère peut aussi se produire, quoique d'une manière moins probable que (23) et (24) selon :



avec ici aussi comme précédemment un réarrangement interne de la molécule pour donner le phényl-toluène.

Pour le mécanisme de réarrangement, nous suggérons :

(27)



Stilbène

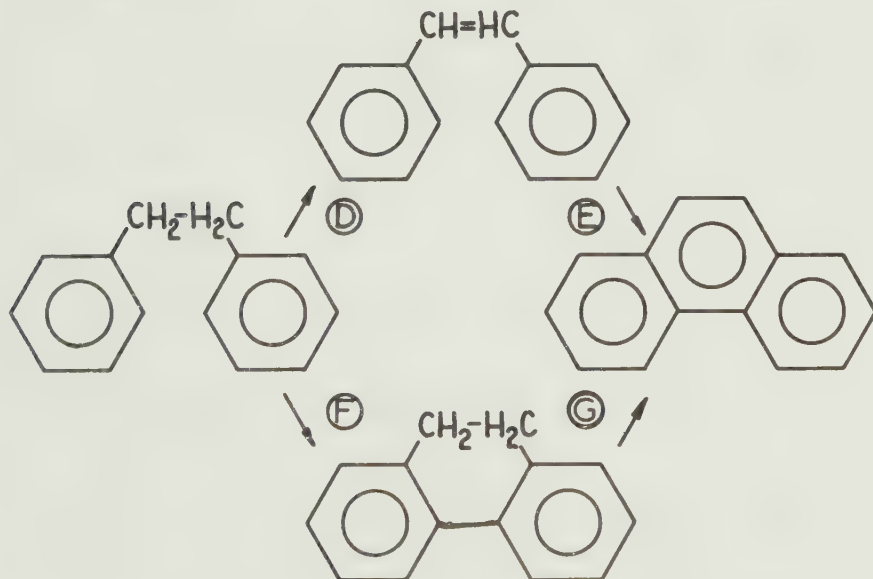
Il semble qu'il doive provenir d'une déshydrogénation interne du dibenzyle formé en quantité très importante :



La liaison double qui apparaît est conjuguée avec celles des noyaux aromatiques voisins. La stabilité de la molécule du stilbène en est accrue : cela augmente la probabilité de cette réaction.

Phénanthrène

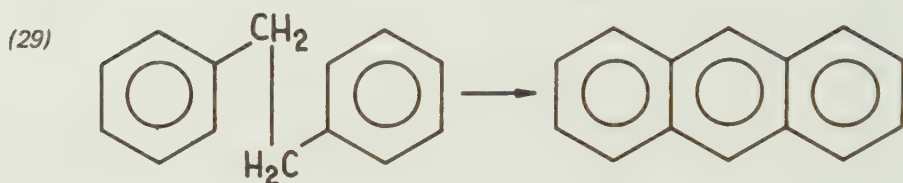
Sa présence peut s'expliquer à partir du dibenzyle par les transformations D-E ou F-G



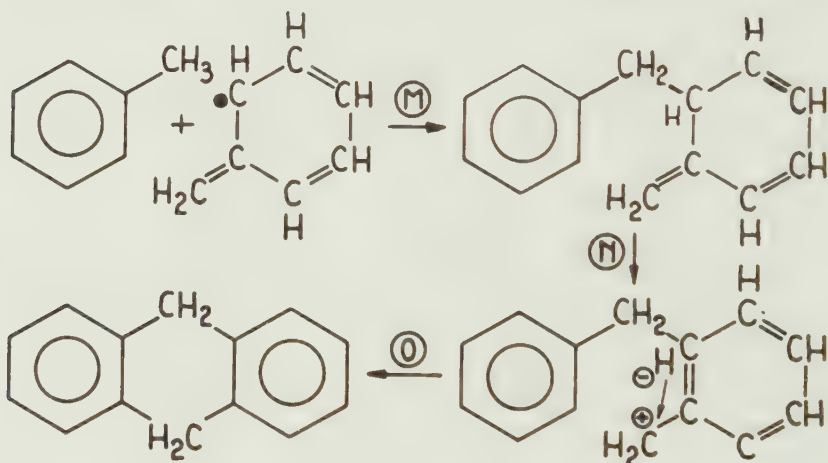
La voie F-G est également proposée bien que l'hydro-phénanthrène n'ait pas été mis en évidence. Cette absence serait peut être due au fait que la vitesse de la réaction G est grande devant celle de la réaction F.

Anthracène

Il peut se former lui aussi à partir du dibenzyle selon :



ou à partir du radical $(C_6H_5 - CH_2)^\bullet$ réagissant sur du toluène en subissant les transformations successives :



et l'hydro-anthrène obtenu, par déshydrogénation, donne l'anthracène.

IV. 2. Le craquage catalytique

En présence des catalyseurs 3, 4, 5, on obtient un mélange aussi complexe que dans le craquage homogène ; mais les proportions des corps obtenus sont modifiées. C'est le benzène qui est le produit principal de la réaction. De plus, la vitesse des transformations est

plus grande : le taux de conversion global est plus grand.

Pour explorer les faibles temps de contact, nous avons poussé l'analyse à sa plus grande sensibilité, ce qui nous a permis de suivre la formation d'un plus grand nombre de corps. Nous allons considérer ces résultats du simple point de vue qualitatif. Nous discuterons ensuite les résultats quantitatifs obtenus.

IV. 2. 1. Etude de l'analyse qualitative des produits.

L'alcoyl-désalcoylation

Pour expliquer la formation préférentielle de benzène, il faut faire l'hypothèse que la chimisorption du toluène sur le site actif du catalyseur se produit de manière à préparer la dissociation en $\text{C}_6\text{H}_5^* + \text{CH}_3^*$. La figure (30 a) représente un tel site où les pointillés symbolisent des interactions que l'on ne précise pas pour l'instant.

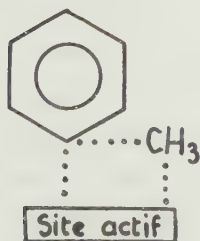


Fig. 30 a

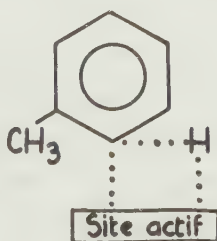


Fig. 30 b

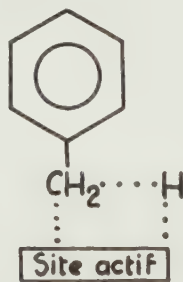


Fig. 30 c

Deux autres modes d'adsorption peuvent se concevoir d'une manière similaire (fig. 30b et c). L'adsorption sur le catalyseur favorise la formation d'édifices chimiques qui seront plus réactifs que la molécule initiale. Ces espèces chimiques n'ayant pas leurs liaisons saturées, on peut les concevoir formées soit par homolyse soit par hétérolyse de la liaison mise en jeu. Ainsi, dans le cas de figure (30 a) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{CH}_3$ pourrait être une forme intermédiaire vers $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet + \text{CH}_3^\bullet$ dans le premier cas et dans le deuxième cas

vers $\text{C}_6\text{H}_5^+ + \text{CH}_3^-$ ou de $\text{C}_6\text{H}_5^- + \text{CH}_3^+$. A l'état adsorbé, la charge portée par l'édifice n'est pas forcément entière, elle correspondrait à une déformation du nuage électronique de la liaison.

Il est maintenant généralement admis que les réactions de catalyse hétérogène des hydrocarbures mettent en jeu des ions formés sous l'effet des acides très forts qui existent à la surface des catalyseurs oxydes (55) à (63), c'est donc une hétérolyse qui se produit et le site actif doit être un dipôle (fig. 31a, b et c).

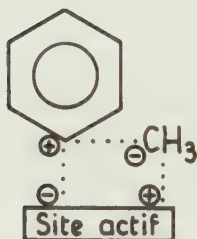


Fig. 31 a

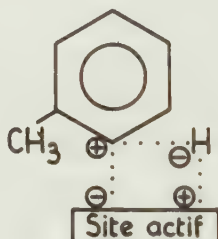


Fig. 31 b

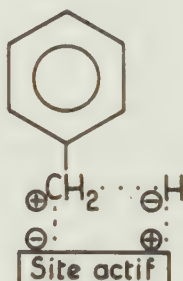
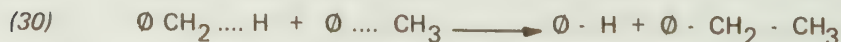


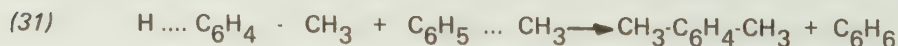
Fig. 31 c

L'adsorption étant ainsi réalisée, comment se produirait la réaction catalytique ?

1) Un tel dipôle peut avoir une action sur plusieurs molécules adsorbées simultanément. Mais cette liaison "site-molécule" doit être considérée comme labile : en effet, si elle était trop stable, il y aurait une chimisorption à caractère irréversible et non catalyse. Au moment de la désorption, les molécules se reconstituent au hasard à partir des ions formés. Ce processus rappellerait le modèle classique de Langmuir-Hinshelwood avec réaction des réactifs chimisorbés. Par exemple :



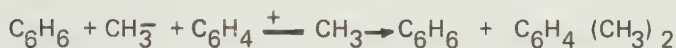
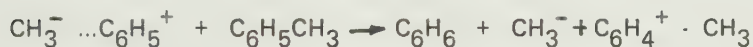
qui est une réaction d'alcoyl-désalcoylation. On peut concevoir aussi :



On voit facilement de la sorte comment peuvent se former différents corps comme le benzène et les alcoyl-benzènes.

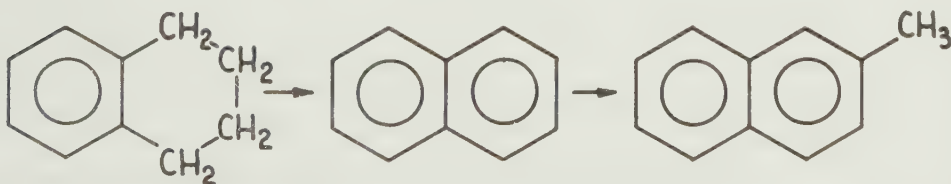
2) On peut aussi concevoir le choc d'une molécule non adsorbée avec une molécule adsorbée et dissociée, ce qui donnerait aussi naissance aux différents alcoyls benzènes.

Exemple :



Un tel mécanisme rappelle le mécanisme de RIDEAL.

On peut alors expliquer la formation progressive de naphthalène. En effet, l'alcoylation par étapes successives du toluène donne de l'ortho-diéthyl-benzène. La déshydrogénation de ce dernier conduit au tétrahydronaphtalène et au naphthalène. L'alcoylation de ce dernier, suivant le même processus conduit aux méthyl (α et β) et au diméthyl-naphtalène.



De ce qui précède, on peut déduire que l'ortho-xylène est un intermédiaire dans la succession des corps qui conduisent au naphthalène. Des expériences faites au laboratoire (64) ont vérifié cette hypothèse. On constate en effet que le craquage de l'ortho-xylène en présence d'alumine donne du benzène et du toluène (désalcoylation) des poly méthyl-benzènes, des alcoyl-benzènes, de l'hydronaphtalène et du naphthalène (alcoylation). Nous n'avons pas pu détecter l'ortho-éthyltoluène. Si cette absence est réelle et non due à une sensibilité insuffisante de l'analyse, il faudrait admettre la mise en jeu simultanée de deux

sites actifs pour passer de l'ortho-xylène au di-éthylbenzène. Ce serait alors très probablement l'étape lente dans la formation du naphthalène. Pour voir apparaître des corps plus lourds comme le diphényle ou le diphenyl-méthane par exemple, il faut pousser la désalcoylation de l'ortho-xylène. Ces carbures supérieurs n'apparaissent que lorsqu'il s'est formé une quantité notable de benzène et de toluène.

La condensation des molécules aromatiques

Selon les travaux de MAC IVER, ZABOR et EMMETT (60), l'étape déterminant la vitesse de la catalyse n'est pas celle de l'adsorption et de la formation de l'ion carbonium mais celle de la désorption. Ce résultat ne paraît pas en contradiction avec le processus que nous venons de suggérer pour l'alcoyl-désalcoylation. Il paraît même normal : s'il y a attraction par le dipôle électrique, elle doit être rapide et la désorption plus lente. Elle peut se concevoir à la suite, par exemple, d'un choc avec une molécule neutre qui n'était pas encore adsorbée sur le site actif.

Mais un tel choc peut aussi provoquer l'arrachement de la molécule sous forme d'un ion qui réagit sur la molécule neutre avec élimination d'un ion de même signe pour neutraliser la particule de charge opposée qui reste sur le site actif. Un mécanisme de ce type est analogue au modèle classique de RIDEAL selon lequel il y a une réaction entre le produit adsorbé et le réactif gazeux.

On peut ainsi rendre compte de la formation des corps ayant deux noyaux aromatiques indépendants comme le diphényle et le dibenzyle etc ... dont la présence ne pouvait être expliquée à partir du mécanisme de l'adsorption dissociative, proposé pour l'alcoylation. En effet, les particules, $C_6H_5 - CH_2^+$ et $C_6H_5^+$ par exemple, supposées adsorbées au voisinage l'une de l'autre auraient tendance à se repousser et non à s'unir, alors qu'on peut facilement comprendre leur formation par réaction d'un ion avec une molécule neutre.

On peut aussi concevoir un mécanisme de réaction en phase adsorbée. Une première molécule aromatique s'adsorbe sur le site actif en préparant la formation d'un cation aromatique. La deuxième molécule s'adsorbe en préparant la formation d'un anion aromatique. Ces deux ions se recombinent pour donner une molécule neutre à deux noyaux aromatiques indépendants.

Les ions peuvent réagir soit tels qu'ils se sont formés soit suivant une forme mésomère, ce qui donne deux types de réactions.

Ainsi, dans le cas d'un mécanisme de RIDEAL (action d'une molécule neutre sur la molécule adsorbée), on aurait :

Le diphenyle



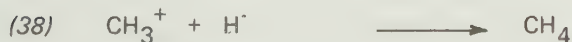
avec corrélativement, le méthane et l'éthane selon :



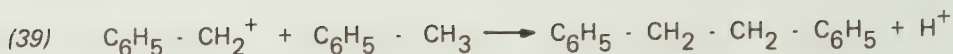
Le diphenyl-méthane



avec dans ce cas :



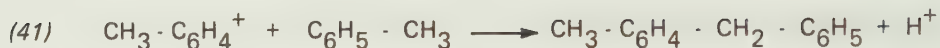
Le dibenzyle



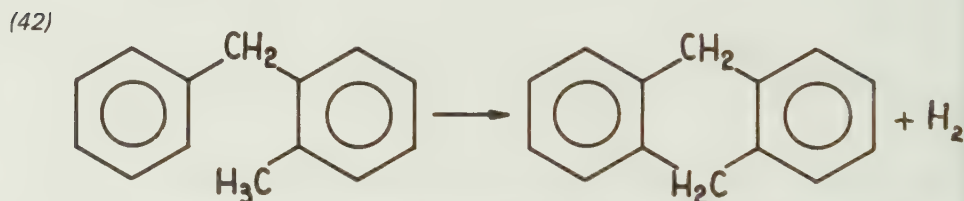
et ici :



L'anthracène



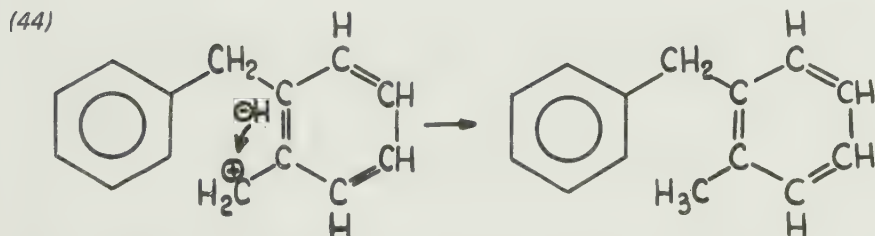
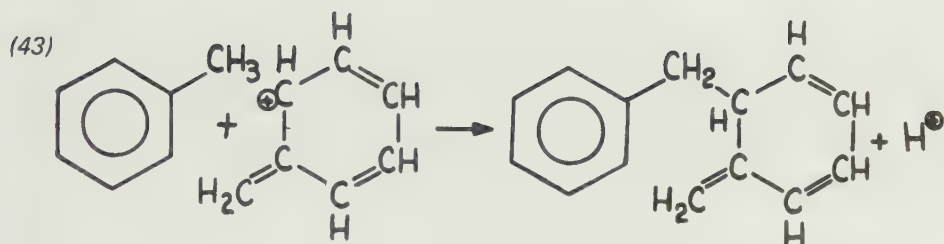
suivi très rapidement comme le montrent les travaux de ERREDE et CASSIDY (111) par la fermeture du cycle et par la déshydrogénation de l'hydroanthracène en anthracène :



Pour tous ces exemples, nous avons supposé que la molécule neutre n'agissait que sur l'ion carbonium en négligeant la réaction de la molécule sur l'anion adsorbé. Ainsi, avec CH_3^- , le toluène pourrait donner un di-méthyl-benzène ou l'éthyl-benzène avec élimination de H^- ; nous avons là encore des réactions d'alcoyl-désalcoylation.

Mais un tel mécanisme nous paraît beaucoup moins probable pour des raisons d'encombrement stérique, d'une part : l'ion aromatique est beaucoup plus volumineux, ce qui augmente beaucoup ses chances d'être heurté le premier, et d'autre part, cet ion peut avoir par résonance une certaine stabilité propre, ce qui rend plus labile sa liaison avec le site actif.

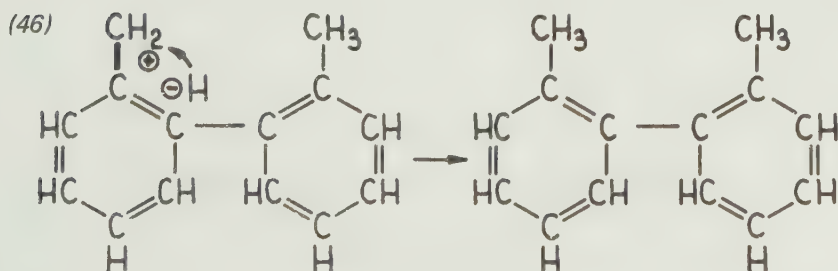
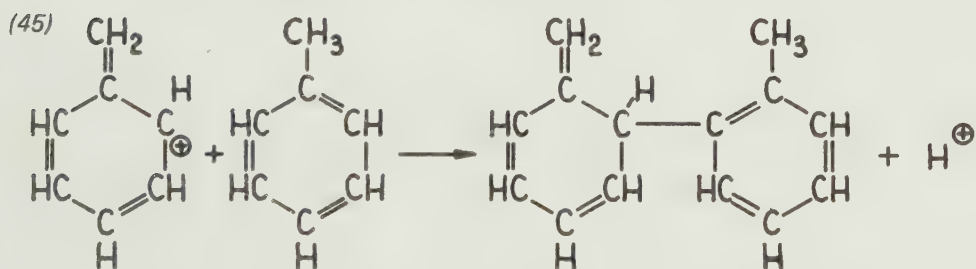
Par ailleurs, on peut envisager que l'ion désorbé réagisse sous une forme mésomère, ce qui permet d'expliquer la formation de l'ortho-benzyltoluène selon (43) suivi de (44) :



qui par déshydrogénation redonne l'hydroanthracène (voir ci-dessus (42)).

Le bitolyène

On peut aussi expliquer de manière analogue la présence du bitolyène :

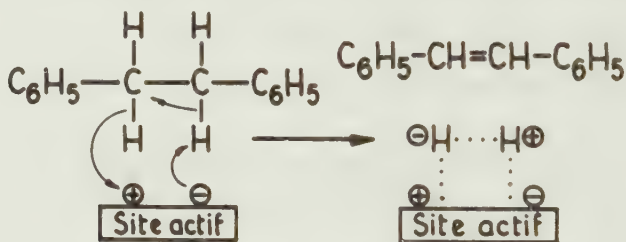


L'ortho-bitolyle peut à son tour se déshydrogérer pour conduire au phénanthrène.

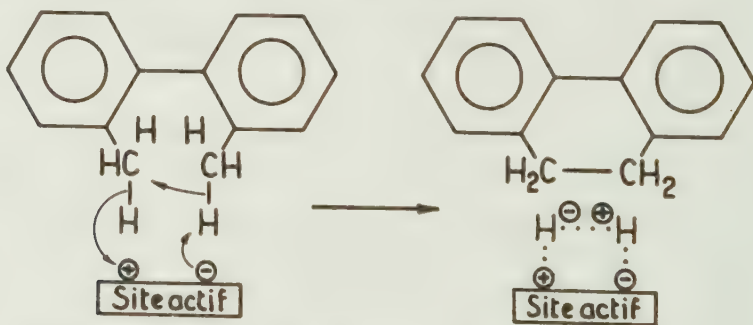
On peut retrouver ces résultats en supposant l'adsorption sur un même site de deux molécules dissociées de manière différente de sorte que les noyaux aromatiques porteraient des charges opposées.

La déshydrogénation

Les deux types de mécanismes que nous venons de présenter rendent compte des réactions d'alcoyl-désalcoylation ainsi que des réactions de condensation des noyaux aromatiques. Il faut maintenant rendre compte de la déshydrogénation. L'exemple le plus simple est celui du mécanisme qui va permettre la transformation du dibenzyle en stilbène.



De même, la déshydrogénation de l'ortho-bitolyle en hydrophénanthrène puis en phénanthrène dont le premier stade peut se représenter par :



La transformation de l'orthodiéthyl-benzène en tétraline (tétra hydro naphthalène) est une réaction du même type.

On conçoit également que dans ces conditions, la déshydrogénation de l'ortho-xylène ne soit pas possible : les carbones des deux méthyls étant trop éloignés pour pouvoir réagir sur le même site alors que l'addition d'un deuxième CH_3 sur les deux chaînes latérales permet au rapprochement de se faire et la déshydrogénation de l'orthodiéthyl-benzène est possible.

L'ensemble de ces premiers résultats est présenté sous forme synoptique dans le tableau (12).

La discussion des résultats qualitatifs nous a donc conduits aux conclusions suivantes :

A/ Le site actif est un dipôle formé par une dissociation superficielle des charges électriques.

B/ La catalyse du craquage du toluène sur l'alumine met en jeu les trois mécanismes suivants :

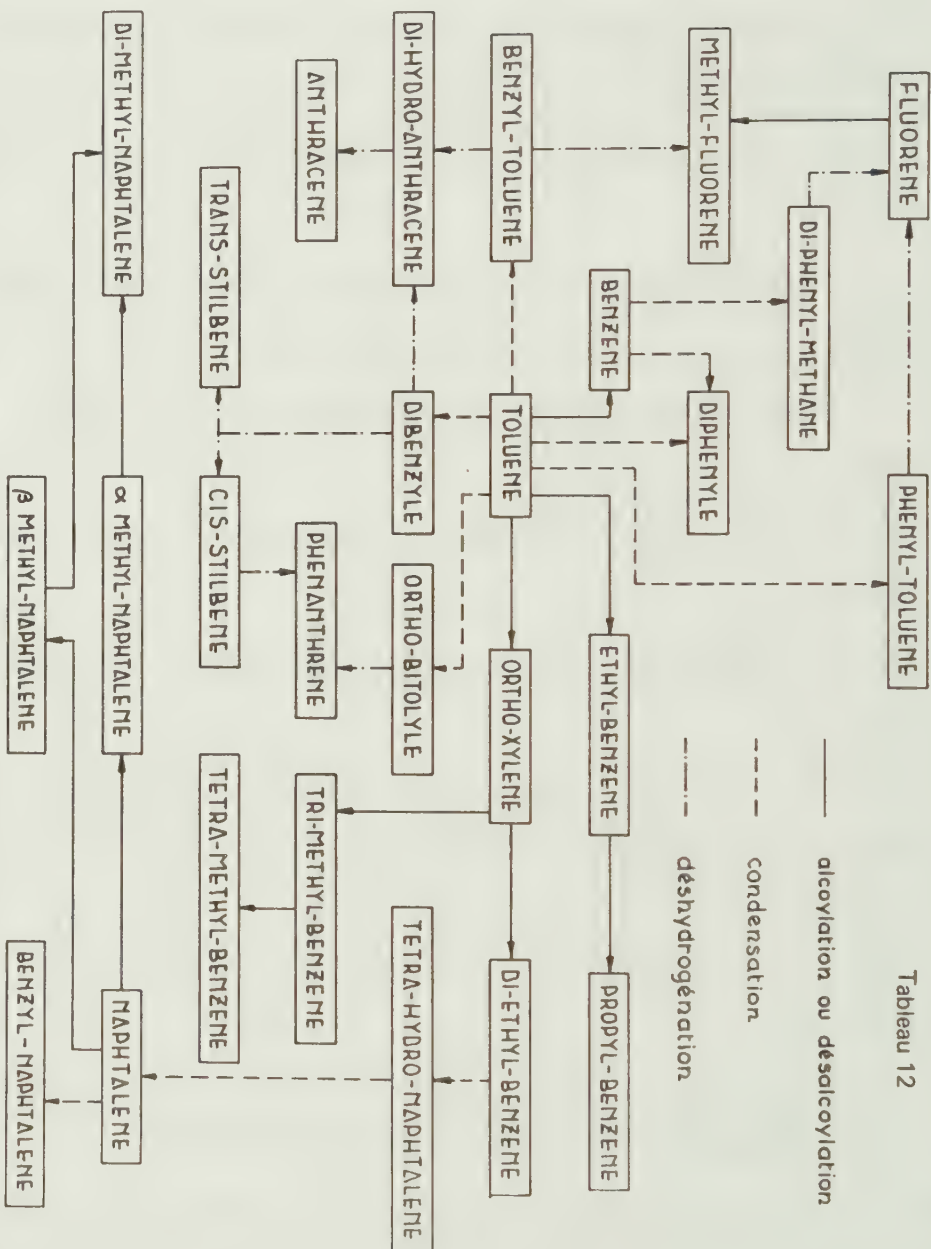
1) Adsorption dissociative de plusieurs molécules qui donnent des particules chargées, lesquelles se recombinent au hasard au moment de s'éloigner du site actif, (alcoyl-désalcoylation),

2) réaction d'une molécule non dissociée sur un ion formé par le site actif, (condensation),

3) fixation d'une molécule par deux carbones voisins, qui, prenant alors des charges de signes opposés peuvent échanger une liaison, (déshydrogénation).

C/ Les produits obtenus se trouvent formés au voisinage des sites actifs, ce qui augmente leur probabilité de réagir de nouveau. Cela rend compte de la formation de corps résultant d'une série de transformations.

Tableau 12



Nous allons maintenant examiner les résultats quantitatifs et discuter les interprétations proposées.

IV. 2. 2. Etude de l'analyse quantitative des produits

On vient de **considérer** l'aspect qualitatif des résultats. Il nous a conduit à des hypothèses sur les **mécanismes** et l'ordre de succession des différentes transformations. Comment utiliser maintenant les renseignements quantitatifs ? Il semble intéressant de considérer d'abord les courbes donnant le pourcentage d'un corps formé en fonction du temps de passage. Nous avons noté précédemment leur forme en S. Sur la figure 32, on a porté la forme classique de la courbe représentant en fonction du temps l'avancement d'une réaction exprimée en % pondéral d'un des constituants dans le milieu réactionnel. La concavité de la courbe est tournée vers le bas. Pour le dibenzyle (figure 21), on pourrait considérer que l'on a une telle courbe aux erreurs d'expériences près. Mais pour la plupart des autres corps, la courbe représentative est nettement différente : la concavité est initialement tournée vers le haut.

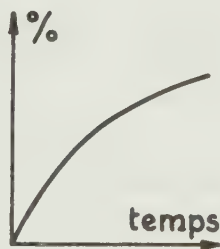


Fig. 32

Différentes expériences ont bien montré que les gaz sont en équilibre thermique dans le réacteur. S'il n'en était pas ainsi, pour les faibles temps de passage les produits se formeraient en quantité moindre que celle qu'on peut attendre. Quand le temps de séjour augmente, on atteint l'équilibre thermique, ce qui permettrait d'expliquer l'accélération de la réaction qui se produit généralement après un temps t_0 compris entre 75 et 110 millisecondes. La courbe concernant le dibenzyle pose alors un problème (figure 21)

- ou bien elle est de la forme donnée en 32 et on ne comprend pas pourquoi

le phénomène physique que nous venons de décrire ne la modifierait pas comme les autres,

- ou bien elle présente elle-aussi une allure sigmoïde et l'on voit sur le graphique que la valeur de t'_0 correspondante est inférieure à 34 millisecondes. Cela implique que, pendant l'intervalle de temps entre t'_0 et t_0 , les gaz sont en même temps à la température correcte et à une température plus faible ; ce qui est absurde.

L'hypothèse d'un réchauffement insuffisant des gaz doit donc être rejetée. De plus, elle est en désaccord avec les résultats des mesures de températures faites pour chaque débit dans le lit du catalyseur.

Par ailleurs, les temps de passage explorés sont très faibles ; les plus courts peuvent être de l'ordre de grandeur du temps t nécessaire à une molécule située dans la phase gazeuse pour atteindre un site actif puis s'en échapper après avoir réagi. La courbe représentative doit alors avoir l'allure donnée sur la figure 33. Mais cette forme théorique est modifiée dans les conditions expérimentales utilisées. En effet, considérons ce qui se passe quand le débit est tel que le temps de séjour d'une molécule dans le réacteur soit, en moyenne inférieur au temps nécessaire pour que la réaction se produise :

Pratiquement comme les gaz issus du réacteur sont recueillis pendant une dizaine de minutes, ce qui est un temps très long devant t , une partie des molécules de toluène va s'adsorber puis réagir et se désorber tandis que l'autre dilue les produits formés. Ces derniers pourront donc être détectés même si théoriquement le temps de séjour est trop bref pour qu'il y ait réaction. La courbe précédente (fig. 33) sera pratiquement enregistrée sous la forme donnée par la figure 34 :

Fig. 33

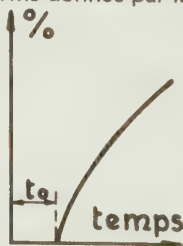
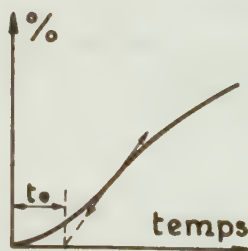


Fig. 34



Si l'on considère la suite des processus qui permettent à la catalyse hétérogène de se produire, on peut la décomposer en sept stades :

- 1) Diffusion du réactif de la phase gazeuse vers la surface du catalyseur.
- 2) Adsorption du réactif.
- 3) Eventuellement diffusion en phase adsorbée de la molécule vers le site actif.
- 4) Intervention du site actif (réaction chimique proprement dite).
- 5) Eventuellement diffusion des produits en phase adsorbée.
- 6) Désorption des produits.
- 7) Diffusion des produits dans la phase gazeuse.

Comme on le voit, seule la quatrième étape correspond à une transformation chimique.

On peut atteindre une évaluation de la durée t de ces phénomènes en extrapolant la tangente au point d'inflexion. L'intersection de cette tangente avec l'axe des temps donnera des nombres t_0 proportionnels aux temps t . On trouve pour chaque corps formé, une valeur de t_0 comprise entre 70 et 110 millisecondes.

t_0 est déterminé par les propriétés physiques du corps et puisqu'elles sont différentes pour chaque produit, il est normal de trouver des valeurs t_0 différentes.

Il reste à expliquer l'allure de la courbe obtenue pour le dibenzyle. On peut d'abord remarquer que ce corps se forme en quantités importantes lors du craquage homogène qui se produit simultanément. Les quantités ainsi formées s'ajoutent, d'une manière non négligeable à celles données par la catalyse puisque ces dernières sont faibles.

La courbe obtenue est la résultante de deux courbes comme on peut le voir sur la figure 35.

La courbe I est la courbe due au craquage homogène.

La courbe II : celle due à la catalyse.

La courbe III est la somme de I + II.

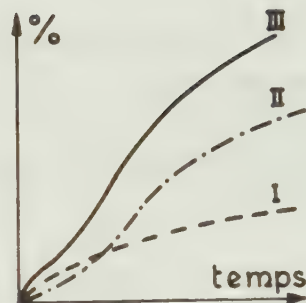


Fig. 35

Pour les autres corps formés, la contribution du craquage homogène est beaucoup plus faible.

On voit, de plus, sur ce graphique que la courbe I a pour effet de modifier beaucoup la pente de la tangente au point d'inflexion dont l'intersection avec l'axe des t donne pour t_0 une valeur beaucoup plus faible que la valeur réelle ; ce qui correspond à ce que l'on a observé sur la courbe du dibenzyle.

Ainsi, on peut rendre compte de l'allure de toutes les courbes trouvées par l'expérience. De plus, on voit les difficultés qui se présentent pour déterminer la vitesse initiale de formation d'un corps.

La courbe relative à la formation d'hydrocarbure est en effet déformée pour trois raisons. Ainsi que nous venons de le voir elle dépend des conditions expérimentales (figures 33 et 34) et de la quantité des produits formés par craquage homogène (figure 35). De plus, il faut noter que le pourcentage trouvé n'est pas celui qui s'est formé effectivement car une certaine proportion de ce corps a subi une transformation pour donner le corps suivant dans la succession des produits formés (tableau 12). Ces phénomènes jouent dans le même sens et tendent à diminuer la valeur trouvée pour la vitesse de formation de chaque corps.

On pourrait penser corriger les courbes en utilisant les valeurs numériques et le tableau (12) pour faire un bilan global. Cela devient inextricable car dans bien des cas, plusieurs réactions sont possibles et l'on ne sait pas quelles sont leurs vitesses relatives ou le rapport des quantités qu'elles mettent en jeu.

A partir de là, il est surprenant de constater que sur les graphiques représentant la variation du logarithme du pourcentage trouvé en fonction de l'inverse de la température, les points s'alignent sensiblement sur des segments de droites.

On s'attendrait à un tel résultat si la courbe de formation passait par l'origine des temps ; le temps de passage étant alors constant et suffisamment faible, les quantités formées seraient proportionnelles aux vitesses. Le décalage de la courbe d'une valeur t_0 sur l'axe des temps pouvait ne pas modifier le résultat : en effet, cela contribue à diminuer le temps de contact réel donc on aurait trouvé des nombres proportionnels aux vitesses. Sur le diagramme la courbe aurait été parallèle à celle qui représenterait $\log (V_0)$ en f ($1/T$)

Mais t_0 est une valeur qui dépend de la température car elle mesure le temps de diffusion et de transfert de matière au voisinage du site actif. Cependant cette valeur varie avec la température T comme $\sqrt{T}$, alors que la vitesse varie exponentiellement en fonction de ce même paramètre. Comme nous sommes dans le domaine des faibles taux de conversion, on peut estimer que pour certains corps la pente des droites obtenues donne la chaleur d'activation de la réaction globale de formation. Ce qui implique :

1) que t_0 varie peu avec T

2) Que les produits dérivés du corps considéré se forment en quantité relativement faibles,

3) que le catalyseur reste le même dans l'intervalle de température étudié. Ainsi le catalyseur n° 4 (Alumine imprégnée d'oxyde de chrome) n'est pas identique au-dessus et au-dessous de 600 °C. A haute température en effet, l'effet du chrome s'annule pro-

gressivement et on tend à retrouver les propriétés catalytiques de l'Alumine seule. On observe un phénomène semblable avec le catalyseur n° 5 (imprégnation par l'oxyde de zinc).

Le benzène, le naphthalène avec peut-être le phénanthrène et l'anthracène nous semblent répondre à la deuxième condition. Sur le tableau 13, on a porté les valeurs trouvées pour les énergies d'activation apparentes à haute et à basse température, avec l'alumine imprégnée ou non. Ce qui frappe c'est le rapport de ces pentes, qui est quelquefois bien supérieur à 2. Ce résultat empêche de considérer que l'on se trouve dans le cas où, selon la théorie de THIELE (65) et WHEELER (66), c'est la diffusion des produits qui, à haute température limite la vitesse de la réaction.

On peut aussi envisager une autre hypothèse classique. A basse température, la vitesse de réaction globale serait commandée par la cinétique de la réaction chimique sur le site de surface c'est-à-dire par la catalyse proprement dite. L'énergie d'activation mesurée E_{BT} est alors égale à l'énergie d'activation E_{Ac} de la réaction catalytique proprement dite.

A plus haute température, la réaction chimique sur le site s'accélère beaucoup plus que l'adsorption qui devient l'étape lente gouvernant la cinétique. La molécule réagit dès qu'elle s'adsorbe sur le site actif. La chaleur d'adsorption Q_{Ad} est utilisée par la molécule pour acquérir une partie de l'énergie d'activation E_{Ac} . La mesure donne alors :

$$E_{HT} = E_{Ac} - Q_{Ad}$$

La différence $E_{BT} - E_{HT}$ des valeurs déterminées expérimentalement serait alors mesure de la chaleur de chimisorption.

L'ordre de grandeur des valeurs trouvées pour tous les corps semble vérifier cette hypothèse.

Tableau 13

DETERMINATION DE L'ORDRE DE GRANDEUR DES ENERGIES D'ACTIVATION A PARTIR DE LA PENTE

DES COURBES $\log \% \text{ en } f(I/T)$ E_{BT} : valeur trouvée à basse température - E_{HT} : valeur trouvée à haute température : Δ

	CATALYSEUR 3			CATALYSEUR 4			CATALYSEUR 5		
	E_{BT}	E_{HT}	Δ	E_{BT}	E_{HT}	Δ	E_{BT}	E_{HT}	Δ
Benzène	59 $\pm$ 4	28 $\pm$ 2	31 $\pm$ 6	25 $\pm$ 2	15 $\pm$ 2	10 $\pm$ 4	27 $\pm$ 3	27 $\pm$ 3	0
Naphtalène	84 $\pm$ 4	9,5 $\pm$ 1	75 $\pm$ 5	38,5 $\pm$ 3	1,5 $\pm$ 0,5	37 $\pm$ 4	47 $\pm$ 5	21 $\pm$ 2	26 $\pm$ 7
Diphényle	114 $\pm$ 16	32 $\pm$ 3	82 $\pm$ 19	0,3 $\pm$ 0,5	14 $\pm$ 1	-14 $\pm$ 2	40 $\pm$ 4	26 $\pm$ 2	14 $\pm$ 6
Diphényl-méthane	114 $\pm$ 16	23 $\pm$ 2	91 $\pm$ 18	3,6 $\pm$ 1	22,5 $\pm$ 2	-19 $\pm$ 3	34 $\pm$ 3	50 $\pm$ 5	16 $\pm$ 8
Dibenzyle	42 $\pm$ 3	2,8 $\pm$ 0,5	39 $\pm$ 4	28 $\pm$ 3	6,4 $\pm$ 1	22 $\pm$ 4	17 $\pm$ 2	6 $\pm$ 1	11 $\pm$ 3
Fluorène	108 $\pm$ 12	21 $\pm$ 2	87 $\pm$ 14	6,6 $\pm$ 1	19,6 $\pm$ 2	-13 $\pm$ 3	32 $\pm$ 3	10 $\pm$ 1	22 $\pm$ 4
Stilbène	40 $\pm$ 4	3,2 $\pm$ 0,7	37 $\pm$ 5	2,4 $\pm$ 1	2,4 $\pm$ 1	0	40 $\pm$ 4	1,4 $\pm$ 1	39 $\pm$ 5
Phénanthrène + Anthracène	126 $\pm$ 6	14 $\pm$ 2	110 $\pm$ 8	16 $\pm$ 2	7 $\pm$ 1	9 $\pm$ 3	29 $\pm$ 3	13 $\pm$ 1	16 $\pm$ 4

En effet, avec le catalyseur 3, la différence $E_{BT} - E_{HT}$ trouvée expérimentalement pour certains corps est de l'ordre de grandeur de leur énergie de résonance. C'est ce que montre le tableau 13 bis.

Tableau 13 bis

COMPARAISON DE Δ ET DE L'ENERGIE DE RESONANCE E_R

	E_R	Δ
Benzène	36 $\pm$ 4	31 $\pm$ 6
Naphtalène	77	75 $\pm$ 4
Anthracène	105	105 $\pm$ 10
Phénanthrène	110	105 $\pm$ 10
Diphényle	86	82 $\pm$ 19
Diphényl-méthane	72 $\pm$ 8	91 $\pm$ 18

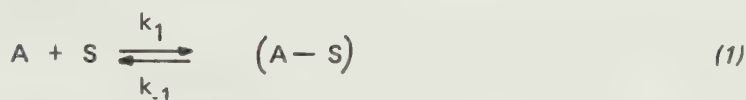
Les valeurs de E_R indiquées pour les 5 premiers composés sont celles données dans la littérature (67). Pour le diphényl-méthane, nous avons évalué son énergie de résonance au double de celle du benzène.

On serait donc amené à concevoir une adsorption qui ferait perdre à la molécule son énergie de résonance. C'est là un fait classique qui est interprété en faisant intervenir une adsorption des cycles aromatiques parallèlement à la surface du catalyseur (68).

En admettant les énergies d'activation déterminées dans nos conditions opératoires, l'hypothèse ci-dessus conduit à attribuer à ces énergies d'activation des valeurs très

élevées pouvant être supérieures à l'énergie de rupture d'une liaison quelconque pour donner un radical libre et un atome d'hydrogène. Ce serait alors la réaction homogène qui devrait se produire essentiellement ce qui est contraire à nos résultats expérimentaux. Pour cette raison, il nous paraît préférable de proposer un mécanisme différent.

La première étape serait la chimisorption rapide du composé A sur un site libre S de la surface du catalyseur.



Cela suppose k_1 grand même à basse température,

k_{-1} petit et même négligeable devant k_1 au moins à basse température, ce qui entraîne que l'énergie d'activation de la réaction de formation de $(A-S)$ est faible.

On notera $E_1 < E_{-1}$

Cette chimisorption étant stable, l'action d'une autre molécule A sur la molécule adsorbée ne donne rien en première approximation.



Pour qu'il y ait réaction, il faut que l'espèce chimisorbée passe sous une forme activée :



A la suite de cette transformation, on a la réaction globale :



B et C étant les produits de la réaction.



A basse température, l'équilibre de la réaction 2 est déplacé vers la gauche, à haute température il est déplacé vers la droite :

$$\text{On a :} \quad k_2 = k_{o2} e^{-E_2/RT}$$

$$k_{-2} = k_{o-2} e^{-E_{-2}/RT}$$

On peut faire l'hypothèse que $E_{-2} \ll E_2$ car l'énergie d'activation de la réaction inverse (disparition de l'espèce active formée) est plus faible que l'énergie d'activation de la formation de cette espèce active.

De plus, quand la température augmente, on peut admettre que l'équilibre sera déplacé vers la droite et par conséquent on aura alors $k_2 \gg k_{-2}$.

$$\text{Cela implique :} \quad k_{o2} > k_{o-2}$$

La réaction 3 est une réaction lente d'après les travaux des auteurs déjà cités (60).

L'équilibre entre (A - S) et (A - S) * ne dépend pratiquement que des concentrations relatives de ces deux espèces.

On peut alors calculer l'énergie d'activation à basse température.

$$v = \frac{d(B)}{dt} = k_3 P_A (A - S) - k_{-3} P_B P_C (S)$$

Le terme $k_3 P_B P_C (S)$ peut être négligé car les pressions partielles des produits formés sont faibles et le balayage du gaz porteur contribue à éliminer les produits formés.

Si S_T représente le nombre total des sites, on pose :

$$\left. \begin{array}{lll} \text{nombre de site libres :} & S & = S_T \ominus \\ \text{nombre de site occupés par} & & \\ \text{- des molécules non activées :} & (A - S) & = S_T \theta \\ \text{- par des molécules activées :} & (A - S)^* & = S_T \theta' \end{array} \right\} \text{ avec } \ominus + \theta + \theta' = 1$$

$$\text{La vitesse } v = k_3 P_A S_T \theta'.$$

Calculons θ' .

A basse température, tous les sites S_T sont occupés puisque dans l'hypothèse que nous avons faite k_1 doit être grand et k_{-1} petit, ce qui implique $\ominus \sim 0$.

$$\theta + \theta' \neq 1 \Rightarrow \theta \neq 1 - \theta'$$

L'équilibre de la réaction 2 s'écrit alors :

$$k_2 S_T \theta = k_{-2} S_T \theta'$$

$$k_2 S_T (1 - \theta') = k_{-2} S_T \theta'$$

$$\theta' = \frac{k_2/k_{-2}}{1 + k_2/k_{-2}}$$

De plus, à basse température $k_2/k_{-2} \ll 1$ donc $\theta' \sim k_2/k_{-2}$

$$v = \frac{k_3 k_2}{k_{-2}} P_A S_T$$

$$E_{BT} = E_3 + E_2 - E_{-2}$$

A haute température, la réaction 3 est encore une étape lente du processus donc k_1 et k_2 sont grands devant k_3 c'est-à-dire que l'équilibre de la réaction 2 n'est réglé pratiquement que par les deux réactions (1) et (2). La réaction 1 devient réversible mais cette réversibilité est masquée par le fait que la réaction 2 déplace fortement son équilibre en consommant l'un des constituants de cet équilibre.

Et on a encore $\theta' \neq \frac{k_2/k_{-2}}{1 + k_2/k_{-2}}$

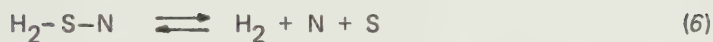
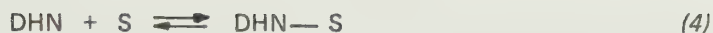
Mais ici, $k_2/k_{-2} \gg 1$ donc $\theta' \neq 1$

$$v = k_3 P_A S_T \theta' = k_3 P_A S_T$$

$$E_{HT} = E_3$$

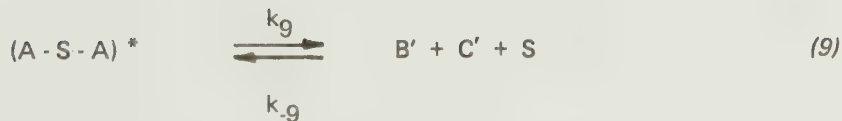
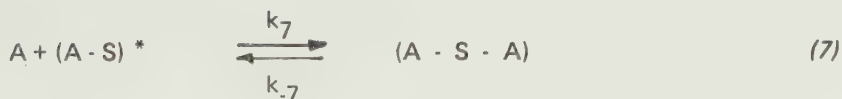
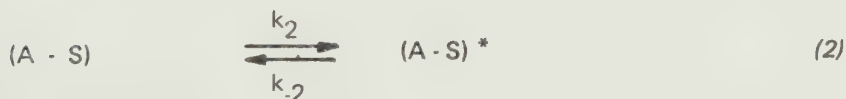
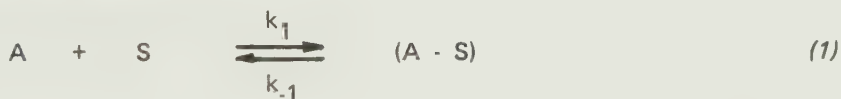
On retrouve bien que $E_{HT} < E_{BT}$ et à la différence $E_{BT} - E_{HT} = \Delta$ peuvent s'appliquer les considérations sur l'énergie de résonance des molécules formées que nous avons exposées précédemment. D'après les valeurs numériques trouvées la transformation $(A - S) \rightleftharpoons (A - S)^*$ correspondrait au passage de la forme adsorbée perpendiculairement à la forme adsorbée parallèlement avec perte de la résonance de la molécule.

Dans le cadre de ces hypothèses, on voit comment se formeraient le benzène, le naphthalène, le phénanthrène et l'anthracène. Ainsi, pour le naphthalène (N), la déshydrogénation du di-hydronephthalène (DHN) se ferait selon :



Au cours de l'étape 5, on voit qu'il faut fournir l'énergie de résonance du naphthalène.

Pour le diphenyle, ou le diphenyl-méthane par exemple, on doit concevoir un mécanisme différent.



L'état quasi stationnaire des différentes espèces intermédiaires permet d'écrire les bilans matières.

$$k_1 P_A \ominus + k_{-2} \theta' = (k_{-1} + k_2) \theta$$

$$k_2 \theta + k_{-7} \theta'' = (k_{-2} + k_7 P_A) \theta'$$

$$K_7 P_A \theta' + k_{-8} \theta''' = (k_{-7} + k_8) \theta''$$

$$k_8 \theta'' = (k_{-8} + k_9) \theta'''$$

$$k_9 \theta''' + k_{-1} \theta = k_1 P_A \ominus$$

On obtient ces relations en considérant que la fraction du nombre total des sites actifs S_T est $\ominus$ pour les sites libres, θ pour la forme (A - S), θ' pour la forme (A - S) * ; θ'' pour la forme (A - S - A), θ''' pour la forme (A - S - A) *

$$\text{avec } \ominus + \theta + \theta' + \theta'' + \theta''' = 1$$

La vitesse d'apparition du corps B' est $v = k_9 S_T \theta'''$, expression dans laquelle on néglige le terme $k_{-9} P_{B'} P_{C'}$, $S_T \ominus$ pour les mêmes raisons que précédemment.

Par élimination, on trouve :

$$\theta'' = \frac{k_{-8} + k_9}{k_8} \theta''' \quad \text{puis } \theta' = \frac{k_{-7}k_{-8} + k_{-7}k_9 + k_8k_9}{k_7 k_8 P_A} \theta'''$$

$$\theta = \frac{k_{-2}k_{-7}k_{-8} + k_{-2}k_{-7}k_9 + k_{-2}k_8k_9 + k_7k_8k_9P_A}{k_2 k_7 k_8 P_A} \theta'''$$

$$k_1 P_A \ominus = k_9 \theta''' + k_{-1} \frac{k_{-2}k_{-7}k_{-8} + k_{-2}k_{-7}k_9 + k_{-2}k_8k_9 + k_7k_8k_9P_A}{k_2 k_7 k_8 P_A} \theta'''$$

$$\ominus = \theta''' \frac{k_2 k_7 k_8 k_9 P_A + k_{.1} k_{.2} k_{.7} k_{.8} + k_{.1} k_{.2} k_{.7} k_9 + k_{.1} k_{.2} k_8 k_9 + k_{.1} k_7 k_8 k_9 P_A}{k_1 k_2 k_7 k_8 P_A^2}$$

On écrit maintenant que $\ominus + \theta + \theta'' + \theta''' = 1$

$$\frac{\theta'''}{k_1 k_2 k_7 k_8 P_A^2} \left[\begin{array}{l} k_1 k_2 k_7 k_8 P_A^2 + (k_{.8} + k_9) (k_1 k_2 k_7 P_A^2) + k_1 k_2 (k_{.7} k_{.8} + k_{.7} k_9 + k_8 k_9) P_A \\ + k_1 P_A (k_{.2} k_{.7} k_{.8} + k_{.2} k_{.7} k_9 + k_{.2} k_8 k_9 + k_7 k_8 k_9 P_A) + k_2 k_7 k_8 k_9 P_A \\ + k_{.1} k_{.2} k_{.7} k_{.8} + k_{.1} k_{.2} k_{.7} k_9 + k_{.1} k_{.2} k_8 k_9 + k_{.1} k_7 k_8 k_9 P_A \end{array} \right] = 1$$

d'où l'on déduit θ''' :

$$\theta''' = \frac{k_1 k_2 k_7 k_8 P_A^2}{\left[\begin{array}{l} k_1 k_2 k_7 k_8 P_A^2 + k_{.8} k_1 k_2 k_7 P_A^2 + k_9 k_1 k_2 k_7 P_A^2 + k_1 k_2 k_{.7} k_{.8} P_A + k_1 k_2 k_{.7} k_9 P_A \\ + k_1 k_2 k_8 k_9 P_A + k_1 k_{.2} k_{.7} k_{.8} P_A + k_1 k_{.2} k_{.7} k_9 P_A + k_1 k_{.2} k_8 k_9 P_A + k_1 k_7 k_8 k_9 P_A^2 \\ + k_2 k_7 k_8 k_9 P_A + k_{.1} k_{.2} k_{.7} k_{.8} + k_{.1} k_{.2} k_{.7} k_9 + k_{.1} k_{.2} k_8 k_9 + k_{.1} k_7 k_8 k_9 P_A \end{array} \right]}$$

C'est là la formule la plus générale. Considérons le cas de la basse température
 $1^{\circ} k_1 \gg k_{.1}$, $2^{\circ} k_2 \ll k_{.2}$, $3^{\circ} k_7 \ll k_{.7}$, $4^{\circ} k_8 \ll k_{.8}$, $5^{\circ} k_9$ petit.

Divisons le numérateur et le dénominateur de θ''' par le produit :

$$k_1 k_2 k_7 k_8$$

Les six premiers termes de ce dénominateur sont négligeables ; il reste P_A pour le septième. Les huit autres deviennent négligeables eux aussi devant 1.

$$\theta''' \sim \frac{k_1 k_2 k_7 k_8 P_A^2}{k_1 k_2 k_7 k_8 P_A} = \frac{k_2 k_7 k_8}{k_2 k_7 k_8} P_A$$

$$v = k_9 \theta''' = \frac{k_2 k_7 k_8 k_9}{k_2 k_7 k_8} P_A$$

$E_{BT} = (E_2 - E_{-2}) + (E_7 - E_{-7}) + (E_8 - E_{-8}) + E_9$

Considérons ce qui se passe à haute température :

- 1) k_1 et k_{-1} sont tous les deux grands et du même ordre de grandeur,
- 2) k_2 , k_7 et k_8 deviennent très grands,
- 3) k_{-2} , k_{-7} et k_{-8} deviennent très petits,
- 4) k_9 reste assez faible.

Considérons l'expression de θ''' et divisons le numérateur et le dénominateur par le produit $k_1 k_2 k_7 k_8 P_A^2$.

Le numérateur donne 1.

Le dénominateur donne 1 pour le premier terme, tous les autres contenant au moins un infiniment petit deviennent négligeables.

$$v = k_9 \theta''' = k_9$$

$E_{HT} = E_9$

La différence entre l'énergie d'activation à haute température et à basse température est :

$(E_2 - E_{-2}) + (E_7 - E_{-7}) + (E_8 - E_{-8})$

Les termes $(E_2 - E_{.2})$ et $(E_8 - E_{.8})$ correspondent chacun à l'énergie de résonance d'un noyau benzénique. Le terme $(E_7 - E_{.7})$ est l'énergie de la réaction 7 qui est de l'ordre de grandeur de celle de 1 et qui est plus faible que l'énergie de résonance d'une molécule aromatique. Ce dernier terme permet de rendre compte de ce que les valeurs trouvées expérimentalement pour le diphenyle et le diphenyl-méthane sont plus fortes que les énergies de résonance de ces composés.

Ces mécanismes conduisent à donner aux énergies d'activation des réactions catalysées des valeurs beaucoup plus faibles. Il est possible d'attribuer l'activation de la molécule au passage de la forme adsorbée perpendiculairement à la forme adsorbée parallèlement à la surface du catalyseur.

Ces résultats ont été établis en supposant que les réactions de formation ou de disparition des corps sont uniques, ce qui n'est qu'une première approximation car, comme nous l'avons vu, un même corps peut être obtenu ou consommé dans plusieurs réactions concurrentes.



CHAPITRE V

INTERACTION DES HYDROCARBURES AVEC LE CATALYSEUR

ETUDE CHROMATOGRAPHIQUE

Pour étayer les résultats précédents et les hypothèses que nous avons été amenés à formuler, nous avons étudié le catalyseur à l'aide d'une technique expérimentale dérivée de la chromatographie. L'alumine A remplit la colonne d'un chromatographe dans laquelle on fait passer différents hydrocarbures. On obtient ainsi des renseignements sur les interactions catalyseur-hydrocarbure, qui nous ont permis de mesurer les chaleurs d'adsorption des différents hydrocarbures sur le catalyseur et de mettre en évidence un phénomène de chimisorption.

V. 1. Mesure des chaleurs d'adsorption

L'adsorption d'un gaz sur un solide est accompagnée d'un phénomène thermique mesuré par la chaleur d'adsorption. Celle-ci dépend à la fois de l'adsorbat et de l'état de la surface de l'adsorbant. Différents corps donnent donc avec une même surface des interactions différentes : c'est la base de la chromatographie gaz-solide. Inversement l'étude du comportement chromatographique d'un corps passant à travers une colonne garnie d'un solide donné permet d'obtenir des renseignements sur les interactions avec la surface d'adsorption.

V. 1. 1. Théorie

Pour déterminer les chaleurs d'adsorption, CREMER (69), WOLF et BEYER (70) proposent d'injecter en une seule fois une petite quantité d'adsorbat dans le courant de gaz vecteur et de déterminer le volume écoulé jusqu'au sommet du pic qui apparaît sur le chro-

matogramme. On peut alors établir une relation entre la surface de l'échantillon et le volume de rétention, qui fait intervenir la chaleur d'adsorption (71).

Il faut pour cela considérer les grandeurs physiques suivantes : t_m et t_0 , temps respectivement nécessaires à l'adsorbat et au gaz vecteur pour traverser la colonne ;

$t_{ret} : \Delta t = (t_m - t_0)$ temps de rétention vrai.

Par ailleurs, $\Delta t = Z_e \tau$ où Z_e est le nombre de chocs efficaces d'une molécule de gaz sur la surface pendant la traversée de la colonne et τ , le temps de séjour moyen sur cette surface.

La théorie cinétique des gaz permet d'établir le nombre total Z des chocs d'une seule molécule avec la surface A pendant le temps t_0 :

$$Z = \frac{\bar{v} A t_0}{4 V}$$

avec $\bar{v}$: vitesse moyenne : $(8 RT / \pi M)^{1/2}$

V : volume de la colonne offert aux gaz

Tous les chocs ne sont pas efficaces pour l'adsorption qui n'a lieu que pour une fraction α ($0 < \alpha < 1$) d'entre eux.

$$Z_e = \alpha Z = \frac{\alpha \bar{v} A t_0}{4 V}$$

or τ le temps de séjour sur la paroi est lié à la variation d'énergie libre : $\Delta G = \Delta (H - TS)$ qui accompagne la désorption par :

$$\tau = \frac{1}{K} \frac{h}{k T} \exp \left(\frac{\Delta H}{R T} \right) \exp \left(- \frac{\Delta S}{R} \right)$$

expression dans laquelle : K est le facteur pré-exponentiel de la constante de vitesse de la réaction d'adsorption,

h est la constante de PLANCK,

k est la constante de BOLTZMAN.

On peut donc écrire :

$$t_{\text{ret}} = \Delta t = Z_e \tau = \frac{\alpha \bar{v} A t_0}{4 V} \frac{1}{K} \frac{h}{k T} \exp \left(\frac{\Delta H}{R T} \right) \exp \left(- \frac{\Delta S}{R} \right)$$

Le volume de rétention V_R est égal à : $V_R = \frac{V}{t_0} \Delta t$

En posant $\delta = \frac{\alpha}{K} \exp \left(- \frac{\Delta S}{R} \right)$ on obtient :

$$A = \frac{4 k T}{h \bar{v} \delta} \exp \left(\frac{\Delta H}{R T} \right) V_R$$

Si $T/\bar{v} \delta$ reste sensiblement constant dans les conditions opératoires, à partir des mesures à deux températures T_1 et T_2 , la surface du garnissage étant la même, on déduit :

$$\exp\left(\frac{\Delta H}{RT_1}\right) \cdot V_{R_1} = \exp\left(\frac{\Delta H}{RT_2}\right) V_{R_2}$$

$$\Delta H = R \left(\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \right) \cdot \log \frac{V_{R_1}}{V_{R_2}}$$

$$\log V_R = \left(\frac{\Delta H}{RT} \right) + \text{cste}$$

Expérimentalement, si l'on porte $\log V_R$ en fonction de $1/T$, on trouve une droite, ce qui justifie à postériori l'approximation faite que $T/\bar{v} \delta$ varie peu.

En faisant intervenir le gradient de pression qui existe le long de la colonne, on retrouve un résultat analogue (72) ; on porte alors le logarithme du volume de rétention corrigé, en fonction de $1/T$. La pente donnant alors la variation ΔH de l'enthalpie, l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées permet d'atteindre la variation ΔS de l'entropie au cours de l'adsorption. Cette correction ne modifie pratiquement pas la valeur de ΔH . Nous n'en avons pas tenu compte.

Les calculs présentés ci-dessus négligent l'interaction éventuelle du gaz porteur avec la surface. Il y aurait lieu de considérer que la valeur ΔH calculée à partir de la pente de la droite expérimentale correspond à :

$$\begin{array}{ccccc} \Delta H & = & \Delta H & - & \Delta H \\ \text{(calculé)} & & \text{(adsorbat)} & & \text{(gaz porteur)} \end{array}$$

Cela expliquerait que certains auteurs (73) aient trouvé dans le cas de l'adsorption sur charbon actif, des temps de rétention différents donc des chaleurs d'adsorption différentes selon qu'ils prennent comme gaz porteur He , N_2 , Air, CH_4 ou C_2H_6 . Par exemple, le temps de rétention du méthane varie dans un rapport de 1 à 5 selon que le gaz porteur utilisé est de l'azote ou de l'hélium.

De plus, ces calculs supposent implicitement un équilibre d'adsorption, sinon instantané, du moins très rapide (74). C'est pourquoi leur application à des corps de porosité fine présente des difficultés dont l'importance n'est pas encore bien connue.

Nous avons fait des expériences avec ces deux gaz porteurs (N_2 et He) pour voir si l'on obtiendrait des temps de rétention (donc des chaleurs d'adsorption) différentes. Aux erreurs expérimentales près, les résultats obtenus sont identiques quand l'alumine est l'adsorbant. De même, quand c'est un tamis moléculaire 13 X. Ces deux adsorbants ont une porosité moyenne et dans le domaine de température étudié, la chaleur d'adsorption est faible. Aussi, trouve-t-on pratiquement la même valeur pour l'enthalpie d'adsorption des hydrocarbures utilisés.

V. 1. 2. Résultats expérimentaux

Nous avons d'abord étudié en fonction de la température, la variation du temps de rétention des principaux hydrocarbures trouvés lors du craquage catalytique (benzène, toluène, orthoxylène, naphtalène etc...). L'adsorbant est l'alumine activée "A" et le domaine de température exploré s'étend de 20 à 400 °C.

Au cours des expériences, nous avons été amenés à utiliser plusieurs colonnes qui différaient par la nature de l'enveloppe, la longueur ou le garnissage. Les caractéristiques de celles qui nous ont donné les résultats que nous publions ci-dessous, sont les suivantes :

Enveloppe	Acier inoxydable
	diamètre : 1/8 pouce
	longueur : 10 pieds
Garnissage	Alumine activée "A" broyée
	granulométrie (0,2 - 0,3 mm) (AFNOR 24-26)
	poids de la charge en équilibre avec l'air 10,6 g
	soit environ 7g séché à 200 °C sous vide.

Nous avons essayé des colonnes dont l'enveloppe était en cuivre, elles ont donné lieu, dans certains cas, à des phénomènes parasites. Nous en reparlerons plus loin. D'autres étaient garnies de tamis moléculaire 13 X à la même granulométrie. Elles ont permis de constater que les valeurs des enthalpies d'adsorption trouvées par cette méthode étaient indépendantes de la nature du gaz porteur utilisé (azote, ou hélium).

Au-dessous de 100 °C, les temps de rétention des hydrocarbures aromatiques deviennent démesurément longs. Au-dessus, les pics peuvent être décelés mais ils présentent une traînée si importante qu'elle rend très délicate la mesure de la surface du pic. En élevant la température au-delà de 200 °C, les pics tendent à devenir symétriques et leur temps de rétention se mesure assez facilement. Mais il semble que leur surface diminue.

Des mesures ont été effectuées avec du gaz de ville et différents hydrocarbures. Les résultats sont portés sur les figures 36 - 37 et les valeurs des enthalpies calculées dans le tableau 14.

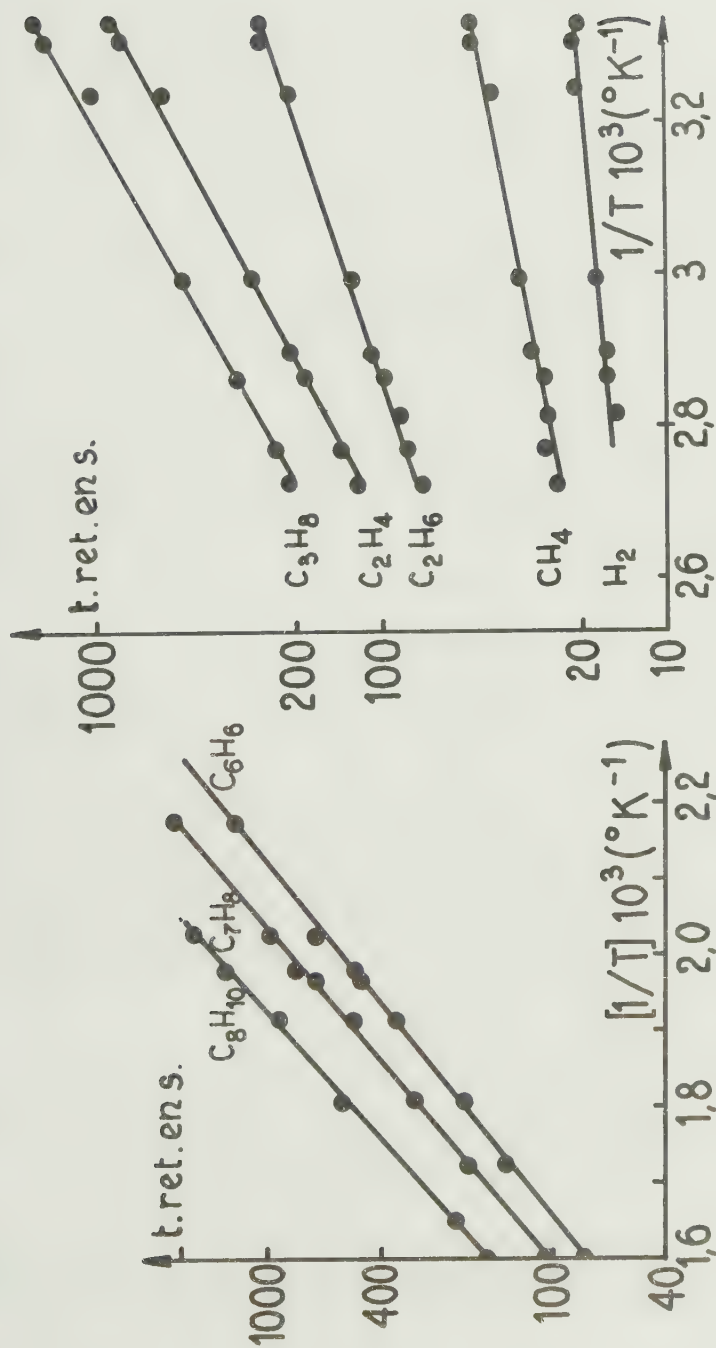


Fig. 36 - Logarithme du temps de rétention en fonction de $1/T$ - Cas du benzène, du toluène et de l'ortho-xylène.

Fig. 37 - Logarithme du temps de rétention en fonction de $1/T$ - Cas des hydrocarbures légers.

Tableau 14

CHALEURS DE PHYSISORPTION
TROUVEE POUR DIFFERENTS HYDROCARBURES (en KCAL/MOLE)

	Alumine Activée "A"	Publiés par ailleurs
Hydrogène	$1,0 \pm 0,1$	
Méthane	$2,3 \pm 0,2$	2,5 sur Alumine (73b)
Ethane	$4,3 \pm 0,3$	4,7 sur Alumine (73b)
Ethylène	$6,5 \pm 0,4$	6,2 sur Alumine (73b)
Propane	$6,9 \pm 0,4$	7,2 sur Alumine (73b)
Benzène	$10 \pm 0,4$	
Toluène	$10,5 \pm 0,4$	13 sur Silice-Magnésie (75)
Xylène	$11,3 \pm 0,4$	13,8 sur Silice-Magnésie (75)

On a pu facilement obtenir les temps de rétention des premiers hydrocarbures quand la température est comprise entre 20 et 100 °C. Nous avons également pu mesurer la surface des pics enregistrés lors du passage de chacun des constituants dans le détecteur

V. 2. Mise en évidence d'une chimisorption

En élevant la température θ_c du four qui contient la colonne, on voit que les chromatogrammes enregistrés se modifient de quatre façons.

a) Les temps de rétention diminuent d'autant plus rapidement que l'hydrocarbure est plus lourd (fig. 36 et 37) ; ils se rapprochent les uns des autres ; la variation relative du

temps de rétention du méthane est la plus faible.

b) La forme du pic varie. La traînée qui est observée à basse température diminue quand θ_c croît. Considérons le paramètre $f : l_{1/2} \times h^{-1}$ où :

- $l_{1/2}$ est la largeur à mi-hauteur pour une vitesse de déroulement donnée du papier enregistreur,

- h est la hauteur du pic enregistré avec une atténuation donnée. Quand θ_c augmente, f diminue ainsi que $l_{1/2}$ tandis que h augmente.

c) Pour $\theta_c > 200^\circ\text{C}$ et dans certaines conditions, on constate un écart entre la surface que l'on peut prévoir et celle qui est effectivement mesurée. La seconde est la plus faible et la différence est beaucoup trop importante pour être attribuée à une erreur de mesure.

d) La reproductibilité du chromatogramme pour plusieurs injections consécutives faites dans des conditions identiques n'est réalisée qu'après un certain nombre d'essais. L'évolution en fonction du nombre d'injection est régulière et reproductible.

Les deux premières observations sont classiques : plus la température θ_c de la colonne est élevée, plus le temps de rétention est court et la diffusion de l'échantillon à l'intérieur de la colonne faible. La concentration locale du produit augmente, donc celle du maximum (h plus grand). De plus, la totalité de l'échantillon passe plus rapidement à travers le détecteur ($l_{1/2}$ plus petit).

Les deux autres observations nous conduisent à la conclusion qu'il y a une chimisorption des hydrocarbures sur la colonne quand θ_c atteint une valeur suffisante.

V. 2. 1. Paramètres de la chimisorption

Les paramètres qui gouvernent la chimisorption ont été mis en évidence à la

suite de très nombreux essais qu'il serait fastidieux de rapporter ici. Nous les énumérerons ci-après et nous verrons ensuite pourquoi il est difficile de les étudier séparément. Nous constaterons leur rôle sur la centaine d'essais qui permettent d'établir la quantité maximum d'hydrocarbure chimisorbable sur l'alumine "A".

Nous avons classé ces paramètres en quatre catégories selon qu'ils concernent :

- 1) les caractéristiques de la colonne,
- 2) ses conditions de prétraitement,
- 3) son histoire,
- 4) les conditions de l'expérience proprement dite.

1) Les caractéristiques de la colonne qui intéressent la chimisorption sont :

- 1a) le métal de son enveloppe (le cuivre s'oxyde lors des injections d'oxygène).
- 1b) la quantité de catalyseur qu'elle contient.

2) La colonne préparée est balayée par le gaz porteur seul, pendant un temps t_p à une température θ_p . C'est le prétraitement ; il définit l'état initial de la colonne. Dans notre cas, nous avons pris $t_p = 14$ heures, $\theta_p = 200$ °C.

3) L'histoire de la colonne concerne :

- 3a) le nombre n_i d'injections faites à θ_{ci} et pour chaque valeur de θ_{ci} ,
- 3b) la nature des constituants de l'injection (hydrocarbures ou H_2)
- 3c) la quantité injectée à chaque essai
- 3d) les temps t_i pendant lesquels la colonne est restée aux diverses θ_{ci} surtout si $\theta_c > \theta_p$.

4) L'expérience se définit alors par la température θ_c à laquelle se trouve portée la colonne au moment de l'injection considérée.

Pour ne pas faire intervenir les variations du débit de gaz porteur, nous l'avons choisi une fois pour toutes égale à $24 \text{ cm}^3/\text{minute}$, le gaz étant supposé ramené à la température ambiante (20°C) et à la pression atmosphérique ($740 \text{ mm} \pm 10$).

Interaction des paramètres entre eux

L'histoire de la colonne ne peut être étudiée en faisant varier indépendamment chacun de ces paramètres. Ils entrent en jeu simultanément avec une importance variable selon l'expérience.

En effet, pour atteindre la valeur de θ_c à laquelle aura lieu l'expérience, il y aura une variation de la température dans le temps. De plus, pour s'assurer de la stabilité thermique puis pour procéder à l'expérience proprement dite (injection, chromatographie et enregistrement), il faut un certain délai pendant lequel le balayage avec le gaz porteur n'est pas interrompu. Cela modifie donc le prétraitement d'une manière qu'il est difficile d'évaluer. Certes, cette modification pourra être considérée comme faible voire négligeable au cours d'une expérience. Mais, répétée plusieurs fois, l'effet finit par être notable surtout si θ_c est de l'ordre de grandeur de θ_p à plus forte raison si elle lui est supérieure.

On peut alors se demander pourquoi ne pas faire rentrer le paramètre $3d$ (temps pendant lesquels la colonne est restée aux différentes θ_c) dans le prétraitement, Une première raison est qu'il est difficile d'établir des équivalences entre les différents séjours aux températures θ_c et les prolongations équivalentes du temps de prétraitement.

Mais surtout, il faut tenir compte d'un autre phénomène : après les premières injections, une certaine quantité d'hydrocarbures est chimisorbée. Elle occupe un certain nombre de sites d'où elle se désorbe très lentement sous l'effet du balayage par le gaz porteur. On le constate en notant l'apparition d'un bruit de fond : la ligne de base se déplace légèrement quand on augmente au maximum la sensibilité du détecteur. L'évolution de cette désorption dépend de la température de la colonne ; elle conditionne donc partiellement son comportement ultérieur en ce qui concerne la chimisorption.

Les sites peuvent être régénérés : des injections abondantes et répétées d'oxygène ré-activent le garnissage de la colonne. On constate en effet une désorption plus rapide que celle qui est observée avec le gaz porteur seul. Expérimentalement, cela se traduit de la manière suivante : en ionisation de flamme, l'oxygène ne donne qu'un signal très faible s'il passe seul dans le détecteur. En effet, si la colonne est neuve pour une injection de $0,5 \text{ cm}^3$ d'oxygène pur, on note, avec la plus grande sensibilité un tout petit signal d'allure caractéristique (fig. 38). On a l'impression d'enregistrer une petite explosion. Le tracé donné par le stylet descend légèrement pendant un temps très

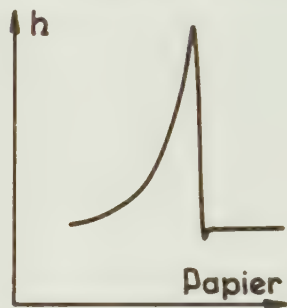


Fig. 38 - Allure du signal donné par le passage de l'oxygène.

bref au-dessous de la ligne de base. Il monte ensuite très brutalement avant de redescendre plus lentement d'une manière quasi-exponentielle. Nous avons interprété comme suit, l'allure du signal : quand l'oxygène arrive dans le détecteur, il est dilué par l'azote porteur. Pour l'hydrogène qui brûle dans un grand excès d'air, tout se passe comme si le débit d'azote porteur diminuait et que le débit d'air restait quasi constant. Le signal résultant est légèrement plus faible. La courbe descend en-dessous de la ligne de base. Quand l'oxygène arrive en abondance, la flamme devient beaucoup plus vive et chaude, elle crée beaucoup plus d'ions : c'est la montée rapide et brutale. Puis l'oxygène achève de passer en donnant une traînée. Ceci s'observe avec une colonne neuve bien balayée au cours du prétraitement.

Si des passages et des adsorptions d'hydrocarbures ont eu lieu antérieurement à l'injection d'oxygène, on observe pour ce dernier un signal qui garde la même allure mais qui peut être mille fois plus intense.

En renouvelant les injections d'oxygène, le signal diminue rapidement avec le nombre d'essais et on finit par retrouver la valeur initiale. On constate que la colonne est alors réactivée.

Puisque ni l'anhydride carbonique ni l'oxyde de carbone, ni l'eau ne donnent de signal notable à l'ionisation de flamme, une interprétation nous paraît être qu'une partie de l'oxygène injecté se substitue aux hydrocarbures désorbés qui arrivent dans le détecteur avec la partie de ce gaz qui n'a pas réagi. L'oxygène donne lieu à la flamme vive mais cette fois les composés carbonés présents donnent naissance à des ions beaucoup plus nombreux que ceux que donnait l'hydrogène seul. On enregistre alors un signal beaucoup plus intense.

En remplaçant l'oxygène par du gaz carbonique, de l'oxyde de carbone ou de l'hydrogène, nous n'avons pas pu mettre en évidence un phénomène de désorption accélérée.

V. 2.2. Résultats expérimentaux

Pour étudier cette chimisorption, nous avons effectué différentes séries d'essais ; nous présentons ici, les résultats de l'une d'elles qui concerne une centaine d'injections successives du gaz de ville. Ce gaz présente les avantages suivants :

- a) composition constante,
- b) dilution des hydrocarbures dans l'hydrogène, l'oxyde de carbone et le gaz carbonique qui n'ont pas d'influence notable sur la chimisorption,
- c) temps de rétention courts car il s'agit des hydrocarbures les plus légers,
- d) proportions différentes, ce qui permet de voir les moins abondants disparaître dès le début de la chimisorption.

Le gaz de ville contient certes un peu d'oxygène (moins de 1 %) ce qui n'est pas gênant car les phénomènes observés au cours des expériences exposées précédemment n'ont été perceptibles qu'avec de très grandes quantités d'oxygène.

Sur une colonne d'Alumine $\tilde{A}$ maintenue à 200 °C, pendant 14 heures sous un

débit d'hélium de $24 \text{ cm}^3/\text{minute}$, on précède donc à des injections successives de gaz de ville, de $0,29 \text{ cm}^3$ chacune, à des températures de colonne croissant de 80 à 335°C .

Les résultats sont portés dans les tableaux (15) et (16).

V.2.2.1. Comportement de la colonne lors de la montée en température.

Les expériences montrant l'interaction des paramètres sont données dans le tableau 15. Les deux premières colonnes de ce tableau indiquent le numéro d'ordre des injections et la température à laquelle elles ont été faites. Les signes + ou - signalent respectivement la présence ou l'absence, sur le chromatogramme, du pic correspondant à chaque hydrocarbure.

Les valeurs numériques donnent les hauteurs des pics exprimés en millimètres et ramenés à une atténuation constante. Il n'a pas été possible de noter toutes les hauteurs de pics car on n'a pas toujours le temps de modifier les atténuations qui varient d'un pic à l'autre.

On voit alors l'influence des paramètres signalés précédemment :

Essais 1 à 4 - les températures d'essais sont inférieures à la température de prétraitement $\theta_p = 200^\circ\text{C}$: tous les pics sont présents.

Essai 5 - à 247°C , on a dépassé θ_p . On constate la disparition du pic de l'éthane (constituant le moins abondant).

Essais 6-7-8 - bien que θ_c soit ramené à $145^\circ\text{C} < \theta_p$, le pic de l'éthane ne peut être détecté.

Essais 8-9-10-11 - ce pic se renforce progressivement et retrouve sa hauteur initiale.

Il apparaît donc que la montée de la température au-dessus de θ_p crée des sites de chimisorption qui sont actifs même à plus basse température.

Essais 12 à 16 - quand $\theta_c = 190^\circ\text{C}$, de nouveaux sites de chimisorption apparaissent en nombre relativement grand puisque les pics de l'éthane et de l'éthylène disparaissent pratiquement lors de l'essai 12. Pendant les essais ultérieurs, les pics de ces deux hydrocarbures se renforcent progressivement.

Tableau 15

COMPOTEMENT DE LA COLONNE
POUR DES INJECTIONS A TEMPERATURES CROISSANTES

numéro de l'essai	t°C	METHANE	ETHANE	ETHYLENE
1	81	+	+	+
2	107	+	+	+
3	145	+	+	+
4	192	+	+	+
5	247	+	-	+
6	145	+	-	+
7	145	+	-	+
8	145	+	à peine visible	+
9	145	+	3 mm	+
10	145	+	+	+
11	145		37 mm	+
12	190	+	-	à peine visible
13	190	+	2 mm	+
14	190	+	-	3 mm
15	190	+	ε	9,5 mm
16	190	+	1 mm	24 mm
17	246	+	-	11 mm
18	246	+	-	8 mm
19	246	+	-	6 mm
20	190	+	-	20 mm
21	190	+	-	+
22	190	+	à peine visible	76 mm
23	247	+	-	0,16 mm
24	247	+	-	0,16 mm
25	247	+	-	0,36 mm
26	247	+	-	0,26 mm
27	247	+	-	0,36 mm
28	247	+	-	0,40 mm
29	247	+	-	2 mm
30	247	+	-	2 mm

Le signe + indique la présence du pic - Le signe - signale l'absence du pic.
On donne dans les cas remarquables la hauteur du pic.

Tous les sites formés lors de la montée à 247°C n'ont pas été actifs à 145°C . Quand la température de colonne passe de 145°C à 190°C , les sites formés, inactifs auparavant, deviennent capables de chimisorber les hydrocarbures. Les sites se saturent progressivement.

Essais 17-18-19 - on porte θ_c à 246°C . On constate que les pics de l'éthane et de l'éthylène sont modifiés ; la chimisorption augmente d'une injection à l'autre.

Les sites de chimisorption ne se forment donc pas instantanément quand on augmente la température. Leur formation est progressive.

Essais 20-21-22 - en ramenant θ_c à 190°C , les pics se renforcent. Ainsi, pour l'éthylène, on passe de $h : 6 \text{ mm}$ lors de l'essai 19 à 246°C , à $h : 20 \text{ mm}$ lors de l'essai 20. Mais cette dernière valeur est encore inférieure à celle trouvée lors de l'essai 16 réalisé à la même température ($h : 24 \text{ mm}$).

Il est possible que la colonne n'ait pas été suffisamment refroidie lors de cet essai n° 19 mais très vite, dès l'essai 21, le pic se renforce et sa hauteur croît rapidement (essai 22).

Essais 23 à 30 - on réalise de nouveau $\theta_c : 247^{\circ}\text{C}$. A la suite de cette élévation de température, la hauteur du pic diminue brutalement (essai 23) puis s'accroît progressivement (essais 24 à 30).

On remarque que la chimisorption à 247°C correspond à des quantités chimisorbées plus importantes qu'à plus basse température.

Avant de présenter les résultats des essais suivants, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- 1) Les sites de chimisorption se forment quand $\theta_c > \theta_p$.
- 2) Cette formation est progressive.
- 3) Une fois le site formé, il est actif à une température inférieure à sa température de formation.

4) Au-dessous de $\theta_p : 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, les sites formés se saturent progressivement. Au-dessus de θ_p , il existe une phase d'activation pendant laquelle il se forme de nouveaux sites actifs.

V.2.2.2 La chimisorption à $335\text{ }^{\circ}\text{C}$

Nous allons poursuivre cette série d'essais en portant maintenant la colonne à $335\text{ }^{\circ}\text{C}$ (tableau 16).

On remarque tout d'abord que le chromatogramme présente à cette température une allure différente car les temps de rétention des divers hydrocarbures sont si voisins que l'on n'enregistre qu'un seul pic. Ce pic, puisque les conditions opératoires sont stables, a une surface proportionnelle à sa hauteur. On a donc indiqué sur le tableau la hauteur des pics en fonction du numéro d'ordre de l'injection.

On voit sur ce tableau une phase d'activation qui est très nette : le pic résultant est très petit dès que la colonne est portée à $\theta_c : 335\text{ }^{\circ}\text{C}$ et surtout ces pics diminuent au cours des essais 31 à 36. La hauteur passe de 50 mm à 0,20 mm.

Puis au cours des essais, le pic se renforce ; il atteint une valeur de 760 mm (pour une même atténuation relative) lors de l'essai 87. Cette hauteur de pic reste stable (essai 87 à 101).

Pendant toute la nuit, on balaye la colonne avec le gaz porteur en ramenant θ_c à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le lendemain, on réchauffe la colonne à $\theta_c : 335\text{ }^{\circ}\text{C}$ et on procède aux injections 102 à 108. On voit que les pics se renforcent progressivement.

Pendant toute la nuit, une partie des composés chimisorbés a été entraînée par le courant gazeux. Son départ a libéré des sites de chimisorption qui peuvent recommencer à agir et qui se saturent à leur tour.

Tableau 16

EVOLUTION DE LA HAUTEUR * DU PIC (Méthane + Ethane + Ethylène)
EN FONCTION DU NUMERO D'INJECTION (n)

à température constante : 335 °C

n	h	n	h	n	h
31	50	55	27,8	79	700
32	39	56	32,8	80	710
33	2	57	35,6	81	725
34	0,35	58	40,4	82	725
35	0,34	59	47,8	83	725
36	0,20	60	51,2	84	740
37	0,30	61	55,0	85	737
38	0,32	62	61,2	86	750
39	0,30	63	109	87	760
40	0,306	64	135	88	760
41	0,317	65	139	89	760
42	0,317	66	169	90	760
43	0,335	67	172		
44	0,332	68			
45	0,342	69	466	101	760
46	0,387	70	490		
47	0,467	71	504	102	625
48	0,467	72	532	103	620
49	0,515	73	565	104	655
50	0,490	74	560	105	645
51		75	600	106	660
52	13,7	76	630	107	660
53	13,3	77	785	108	670
54	25,0	78	730		

* Les hauteurs sont exprimées en mm pour une même atténuation de l'enregistreur.

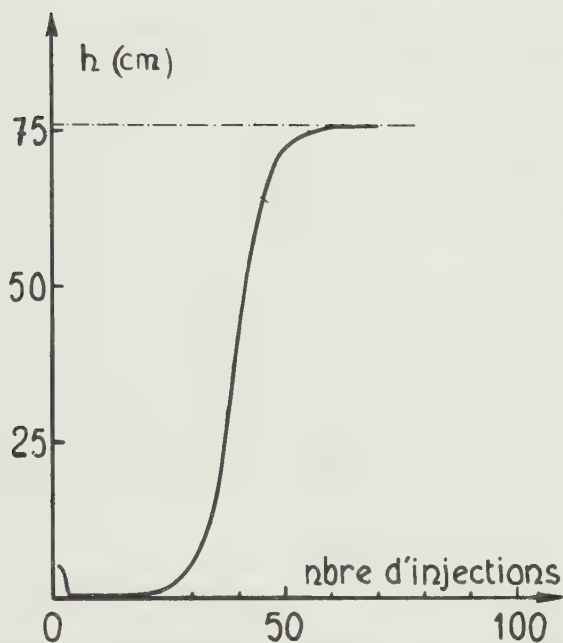


Fig. 39 - Evolution de la hauteur du pic détecté en fonction du nombre d'injections.

Nous avons porté sur un graphique (fig. 39) la hauteur des pics en fonction du nombre d'injections. On trouve que les points s'ordonnent selon une courbe en S pour les 70 premiers.

Ces résultats montrent nettement qu'une partie importante des hydrocarbures injectés en tête de colonne sont retenus sur l'Alumine qui en constitue la phase adsorbante.

V.2.3. Nombre des sites actifs de l'Alumine

Si l'on fait l'hypothèse que les hydrocarbures non enregistrés à la sortie de la colonne ont été chimisorbés, chaque molécule l'étant sur un seul site, on trouve, pour les 7g d'Alumine à $350 \text{ m}^2/\text{g}$, $4 \cdot 10^{12}$ sites de chimisorption par cm^2 de surface. Ces sites de chimisorption deviendront, à plus haute température, les sites actifs de la catalyse.

Il y a donc $4 \cdot 10^{12}$ sites actifs par cm^2 . Les valeurs données dans la littérature sont comprises entre $40 \cdot 10^{12}$ et $2 \cdot 10^{11} / \text{cm}^2$ (76) à (80).

Si on porte la colonne précédemment saturée d'hydrocarbure à une température de l'ordre de 400°C , on voit se produire une dérive de la ligne de base qui correspond à un passage dans le détecteur des produits désorbés. C'est la catalyse qui commence.

Nous venons de mettre en évidence la formation progressive des sites de chimisorption sur l'alumine. Les sites se forment en quantités de plus en plus grandes quand la température croît. Nous venons de voir comment à 247°C , les corps les moins abondants étaient consommés puis à 335°C , le corps principal lui-même, le méthane, l'est d'une manière quasi complète jusqu'à la saturation des sites actifs.

La chimisorption ainsi produite donne une liaison relativement stable. Quand la température s'élève, la liaison de chimisorption devient de plus en plus labile et la catalyse commence. Ce passage de la forme stable à la forme labile de la liaison de chimisorption se fait progressivement. Les sites de chimisorption s'activent progressivement vis-à-vis de la catalyse quand la température croît. On retrouve ainsi expérimentalement un phénomène que nous avons postulé pour mener les calculs cinétiques.

CHAPITRE VI

LES SITES ACTIFS

VI. 1. Structure et formation des sites actifs

VI. 1. 1. Structure

Comme nous l'avons déjà vu, les sites actifs doivent correspondre à une dissymétrie des charges électriques. Dans le cas de la silice, KOHN et TAYLOR (81) concluent également que le "site actif" de la catalyse résulte d'un arrangement particulier du silicium et de l'oxygène. Si l'on considère que l'alumine possède une structure du type ci-dessous (figure 40).

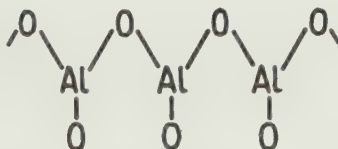


Fig. 40

la différence d'électronégativité de l'aluminium (1,5) et de l'oxygène (3,5) (82) ne suffit pas à rendre compte de la formation des sites superficiels car si cet effet était seul déterminant, il faudrait conclure que toute la surface est active, ce qui est contraire à l'expérience.

Il faut donc faire intervenir un autre effet pour expliquer l'apparition locale d'une dissymétrie importante des charges électriques. Comme il est difficile d'envisager une modification de la charge des deux particules situées à la distance imposée par la liaison normale, il reste à considérer une déformation de la liaison Al-O.

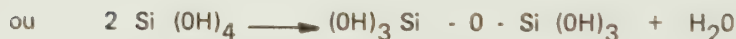
Or, une telle liaison est particulièrement stable. Les tables de constantes donnent, pour la liaison Al-O dans le cas du corindon :

$$\text{enthalpie standard } \Delta H_0 = - \frac{1}{6} \times 407,950 \text{ Kcal/mole} = - 68 \text{ Kcal/mole}$$

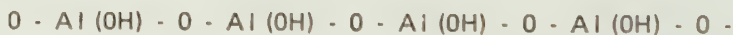
d'où l'on déduit une énergie de liaison de l'ordre de 97 Kcal/mole pour Al-O. Cette liaison est plus forte que la liaison C-H dans les molécules organiques. La valeur 77 Kcal/mole trouvée par exemple pour $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2^\bullet + \text{H}^\bullet$ représente en effet une rupture qui ne ramène pas les éléments à l'état standard. L'hydrogène en particulier se trouve sous la forme atomique $\text{H}^\bullet$ et la recombinaison $\text{H}^\bullet \longrightarrow 1/2 \text{ H}_2$ dégage 52 Kcal/mole qu'il faut déduire des 77 Kcal/mole.

Mais cette liaison Al-O peut être affaiblie à la suite d'une déformation imposée par l'ensemble du solide et par les conditions du traitement thermique lors de l'activation du catalyseur.

On sait en effet que les masses de catalyseur d'alumine ou de silice sont généralement préparées à partir des hydroxydes dont la polymérisation se fait selon les réactions successives du type :



Progressivement les chaînes s'allongent en consommant deux groupes OH par chaînon ajouté.



Les hydroxyles restants peuvent par déshydratation donner à leur tour des ramifications et des pontages sur les chaînes. Les masses solides ainsi obtenues sont amorphes aux rayons X (alumine activée). Cela veut dire que la dimension des cristallites élémentaires

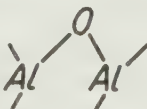
doit être inférieure à 40 ou 50 Å.

Le motif du cristal est donc modifié à la suite par exemple d'une rotation autour d'une liaison O-Al. Il en résulte des désordres dans la régularité du réseau cristallin et, par conséquent, il existe, dans le domaine de raccordement des motifs cristallins élémentaires, des atomes reliés entre eux mais avec des distances supérieures à la normale par suite des contraintes dues à la rigidité des solides. Les liaisons qui s'établissent entre l'oxygène et les deux aluminiums sont alors moins fortes.

Le calcul théorique d'un tel cas par la mécanique quantique présente des difficultés **pour** le moment insurmontables mais on peut essayer d'aborder le problème de manière qualitative.

On connaît l'allure du diagramme donnant l'énergie W de la liaison entre deux atomes ionisés A et B en fonction de la distance interatomique " r " (figure 41). Le diagramme est donné dans le cas où A est supposé placé à l'origine. Ce diagramme garde la même allure pour des ions possédant des charges multiples.

Si les trois atomes consécutifs



étaient alignés, on pourrait alors composer d'une manière simple les potentiels dus aux deux aluminiums.

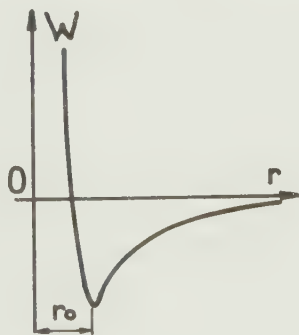


Fig. 41

Les niveaux d'énergies sont des scalaires ; leur composition ne pose pas de difficultés et on peut accepter l'hypothèse que les deux aluminiums sont dans des états quantiques quasi identiques étant l'un et l'autre en bordure d'un réseau cristallin qu'on peut considérer comme grand par rapport aux distances interatomiques.

Dans le cas où la distance $d = d_0 = 2 r_0$, le schéma est simple ; il n'y a qu'une position stable pour O^{++} et la stabilité est renforcée (figure 42).

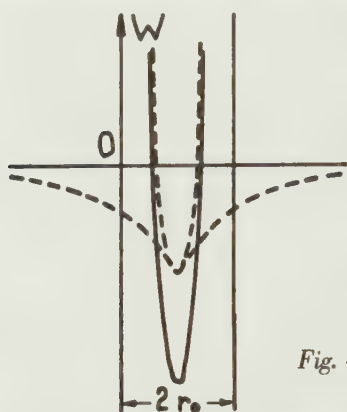


Fig. 42

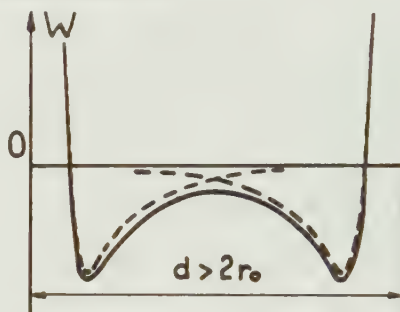


Fig. 43

Dans le cas où les deux atomes d'aluminium sont à une distance supérieure à d_0 , l'oxygène peut occuper deux positions voisines, la liaison étant affaiblie par rapport à la liaison normale (figure 43).

Dans la réalité, le phénomène est plus complexe. L'oxygène n'est pas aligné avec les ions aluminium. Les deux liaisons O-Al forment un angle d'une valeur déterminée.

Il faut donc considérer maintenant deux atomes séparés par une distance $d > d_0$, distance qui sépare deux ions Al^{+++} dans le cas de la structure normale. Au partir des courbes du potentiel en fonction de la distance, on peut tracer sur le plan, des courbes de même niveau énergétique pour l'ensemble des deux ions.

Sur la figure (44) tracée de cette manière et qui ne fait donc pas intervenir les conditions d'orientation, on voit qu'il existe un puits de potentiel au voisinage des deux ions tandis que les plages de faible énergie entourent ces ions.

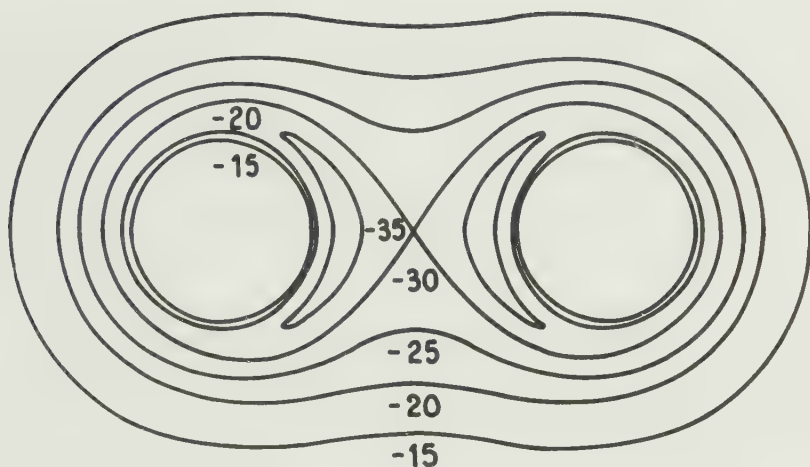


Fig. 44 - Courbes équipotentielles dans le cas de deux ions à une distance supérieure à la distance normale - Niveaux énergétiques en unités arbitraires.

La condition d'orientation modifie le diagramme dans les directions privilégiées que doivent occuper les liaisons ; il y a déformation des niveaux énergétiques. Le puits se localise à l'intersection des plages de faible énergie précédemment définies et de l'arc capable depuis lequel on voit les deux aluminiums sous l'angle des liaisons normales de l'oxygène.

L'oxygène aura donc deux positions stables moins énergétiques que dans le cas de la liaison normale. Cette dissymétrie doit amorcer l'hétérolyse de la liaison. Nous repré-

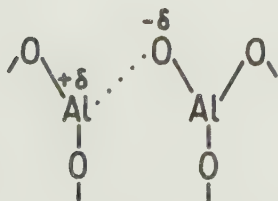


Fig. 45

sentons cela de manière conventionnelle sur la figure (45). L'énergie de l'oxygène du site actif est alors supérieure d'une valeur E_A à l'énergie de l'oxygène de la liaison normale. E_A est l'énergie du site actif, elle peut-être comparable à l'énergie d'une liaison normale entre Aluminium et Oxygène.

Le raisonnement que nous venons de présenter fait jouer un rôle préférentiel à l'aluminium. Il pourrait être mené de manière symétrique en considérant deux oxygènes et l'aluminium qui les relie. Mais cela serait moins satisfaisant : on ne comprendrait pas pourquoi la tension déterminée par l'allongement de la liaison ne se répercuterait pas sur la deuxième liaison de l'oxygène alors qu'on peut admettre que les deux autres liaisons de l'aluminium absorbent plus facilement la tension créée sur la troisième.

Un raisonnement analogue peut s'appliquer à tous les oxydes d'éléments au moins trivalents qui se formeraient à partir d'hydroxydes à condition que l'état désordonné soit possible pour l'oxyde.

VI. 1. 2. Formation des sites actifs lors de l'activation thermique

Au cours de la déshydratation, les groupements hydroxyles s'éliminent deux par deux établissant des "ponts oxygènes". Il reste ensuite des hydroxyles dont la distance est un peu supérieure à celle qui permet à une liaison normale de s'établir. Sous l'effet de l'agitation thermique, la molécule d'eau peut finalement se former et elle est éliminée par le balayage ou le vide que l'on établit. Les ponts oxygènes "tendus" ainsi formés donneront des sites actifs pour la catalyse.

Ce mode de formation implique une répartition des énergies E_A des sites actifs. Dans le cas schématique des atomes alignés E_A est compris entre zéro et l'énergie de la liaison Métal-Oxygène.

VI. 2. Propriétés des sites actifs

Une telle conception du site actif rend compte de bien des propriétés des catalyseurs de ce type.

a) activation des catalyseurs

Activés une première fois, un oxyde présente un certain nombre de sites actifs qui peuvent adsorber divers produits contenus dans l'atmosphère où ils sont placés, de l'eau par exemple dans l'air ambiant. Il faudra réactiver ces sites actifs en éliminant par un procédé quelconque les composés adsorbés.

b) chimisorption

A basse température, un hydrocarbure par suite de la polarisabilité de ses liaisons s'adsorbe sur le dipôle superficiel. Quand la température croît, le site actif reçoit une énergie croissante qui peut amener l'ionisation corrélative symétrique de la molécule adsorbée : c'est la chimisorption.

Si l'on augmente la température, les liaisons de chimisorption peuvent devenir labiles, la molécule d'hydrocarbure est sous forme ionique réactive : c'est la catalyse dont les étapes sont réversibles.

Il nous a été possible de mettre en évidence l'étape de la chimisorption stable et de faire apparaître le début de la désorption catalytique.

c) "glow-phenomenon"

On sait que l'on peut préparer des masses catalytiques à partir des gels de l'hydroxyde chromique $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Pour cela, on procède à une déshydratation à température modérée (inférieure à 300°C). Le solide obtenu, amorphe du point de vue cristallin, possède des propriétés catalytiques.

Si on chauffe de l'oxyde chromique ainsi obtenu au-dessus d'une température comprise entre 350 et 600°C (selon le mode de préparation), il est le siège d'un phénomène exothermique marqué et transitoire appelé "glow phenomenon" ou "glowing" (83 à 86). L'examen aux rayons X montre que l'oxyde de chrome n'est plus amorphe (85) ; simultanément, ses propriétés catalytiques disparaissent.

On peut facilement interpréter ces observations à partir de notre hypothèse sur la nature du site actif. En effet, par suite de la tension des liaisons, un réarrangement des ions des motifs élémentaires peut se produire pourvu que l'agitation thermique soit suffisante.

Le niveau énergétique de la liaison Cr-O diminue, il y a libération de l'énergie E_A et, puisque les liaisons tendues disparaissent, il en est de même des propriétés catalytiques.

Ce phénomène du "glowing" a été observé aussi pour Fe_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , Se_2O_3 , Ce_2O_3 (85) et (86). Il ne peut être aussi facilement observé avec l'alumine qui ne présente pas une telle désactivation brutale. Son vieillissement est très lent jusqu'à des températures élevées de l'ordre de 1000 °C. De plus, le rayonnement émis à ces températures, même atteint très rapidement, masque le phénomène qui est net avec le chrome par exemple.

d) Effets des rayonnements ionisants

Ce phénomène a donné lieu à de nombreuses études. On soumet les catalyseurs à un rayonnement γ (87) à (96), β (97) et (98) ou neutronique (99) à (104). Ils deviennent alors beaucoup plus actifs mais l'accroissement d'activité ainsi créée disparaît rapidement quand l'irradiation cesse.

Notre conception des sites actifs permet d'interpréter facilement ce phénomène. Le rayonnement crée des dissymétries locales de charges formant autant de sites actifs. L'activité catalytique est ainsi renforcée. Cependant, les sites ainsi créés sont instables. Certains disparaissent dès que cesse l'irradiation, d'autres ont une durée de vie plus longue. En effet, l'ionisation a provoqué l'arrachement d'électrons et leur fixation sur d'autres atomes créant autant de sites actifs. Comme l'alumine, de même que la silice ou l'oxyde de chrome, n'est pas conductrice, la recombinaison des charges n'est pas immédiate et on peut mettre en évidence une certaine activité qui décroît en fonction du temps.

Pour les rayonnements neutroniques, on peut concevoir la création de désordres

par suite du choc des particules. Ces désordres créent des sites actifs par allongement d'une liaison et compression d'une autre. Les forces de compression augmentent rapidement avec le déplacement et les sites actifs créés ont spontanément tendance à disparaître par réarrangement.

e) Adsorption des molécules à liaisons triples

Les travaux de YATES et LUCCHESI (105) ont montré que l'acétylène $\text{HC}\equiv\text{CH}$ et le méthyl-acétylène $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$ s'adsorbaient perpendiculairement au catalyseur alors que le di-méthyl-acétylène $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ s'adsorbait parallèlement à la surface.

L'interprétation est simple. L'hydrogène de l'acétylène et du méthyl-acétylène a un caractère acide.

Les dissociations : $\text{CH}\equiv\text{CH} \longrightarrow \text{CH}\equiv\text{C}^- + \text{H}^+$

$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}^- + \text{H}^+$

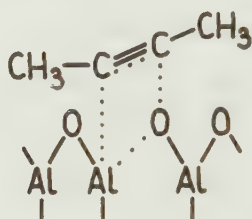
sont donc aisées. H^+ s'adsorbe sur l'oxygène alors que $\text{CH}\equiv\text{C}^-$ se fixe sur $\text{Al}^{+\delta}$ (figure 46).



Fig. 46

D'ailleurs, quand YATES et LUCCHESI utilisent de l'acétylène deutérié, ils mettent en évidence la formation de groupements OD. Ce qui paraît évident à partir du mécanisme d'adsorption que nous proposons.

Si l'on considère au contraire $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$, la libération de H^+ n'est plus possible. Par contre, les groupements CH_3 qui sont donneurs d'électrons permettent la mobilisation d'un doublet de la triple liaison qui provoque l'interaction avec le dipole du site actif. L'adsorption se produit alors de la manière indiquée sur le schéma et on constate que la molécule est bien adsorbée parallèlement à la surface.



Ce mode d'adsorption d'un composé à liaison triple peut s'appliquer à d'autres molécules. BALANDIN signale (106) en effet que le balayage par l'azote d'un catalyseur d'oxyde de chrome déposé sur de l'alumine diminue l'activité dans un rapport de 1,5 à 1. Ceci pourrait être interprété par une chimisorption de l'azote sur les sites actifs selon un processus analogue à celui qui vient d'être signalé pour le diméthyl-acétylène. Mais seuls des sites très polarisés peuvent donner lieu à cette chimisorption (figure 47).

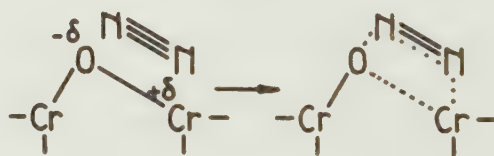


Fig. 47

La réduction d'activité ainsi déterminée peut être sensible, si elle est possible, puisque, comme nous venons de le dire, l'oxyde de chrome perd brutalement son activité lors du phénomène de luminescence, ce qui implique une distribution de l'énergie des sites dans un petit domaine de part et d'autre de la valeur moyenne.

f) Déshydratation de l'alcool.

Les sites actifs que nous venons de décrire peuvent rendre compte de la déshydratation des alcools.

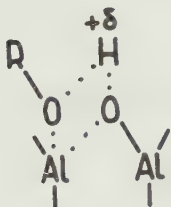


Fig. 48

surface " où la surface subit des contraintes" (107).

Dans un premier stade mis en évidence par BALANDIN (106) , il se produit un intense dégagement de chaleur à la suite duquel on observe l'effet endothermique habituel. Un dégagement de chaleur a été signalé par ailleurs au cours de l'hydratation des liaisons des aluminosiloxanes ou des siloxanes correspondant à des sites actifs de la

L'adsorption indiquée sur la figure 48, prépare la formation du proton qui est l'agent actif de la catalyse. La chimisorption ainsi réalisée rend compte du dégagement de chaleur observé dans le premier temps.

L'arrivée d'une deuxième molécule d'alcool va ensuite déterminer une première déshydratation conduisant à de l'éther qui s'élimine et à de l'eau qui réhydrate le site actif (figure 49). Les OH ainsi formés vont fournir des protons pour la catalyse de déshydratation interne des molécules d'alcools. L'éthylénique et l'eau moléculaire se désorbent car la réaction se fait à 400 °C alors que dès 200 °C, l'eau moléculaire n'est plus stable sur le catalyseur.

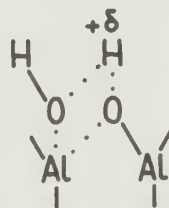


Fig. 49

De plus, la température étant élevée, il peut y avoir déshydratation du site actif. Il faut alors que le processus recommence avec formation préliminaire de l'éther puis formation de l'éthylénique.

Cela rend compte des quelques pourcents d'éther formés lors de la déshydratation catalytique de l'alcool en éthylène.

g) Confrontation de ce modèle avec quelques autres proposés antérieurement

Le modèle que nous proposons pour les centres actifs peut être facilement concilié avec les résultats obtenus par de nombreux auteurs.

Ainsi, HIRSCHLER (108) constatant, sur un catalyseur silico-alumineux, que le triphényl-méthane est plus adsorbé que l'ammoniac, se demande comment interpréter ce phénomène si l'on admet la présence de sites électrophiles.

Il nous apparaît que la stabilisation de l'ion $(C_6H_5)_3C^+$ par résonance favorise la dissociation $(C_6H_5)_3CH \rightarrow (C_6H_5)_3C^+ + H^-$ qui à son tour facilite la dissociation du dipôle du centre actif dont les deux parties fixent les deux ions ; par contre, la molécule de NH_3 qui ne peut donner une telle dissociation sera moins fortement adsorbée.

Etudiant les propriétés catalytiques de l'oxyde de chrome, KRYLOVA, DANCHEVSKAYA et KOBOZEV (109) arrivent à la conclusion que c'est un atome de "métal à moitié réduit" et inséré dans le réseau de l'oxyde qui joue le rôle de site actif. Cette conclusion ne nous paraît pas être en désaccord avec l'image que nous donnons des sites actifs : l'ion métallique ayant une liaison affaiblie avec l'oxygène correspond à un atome de métal partiellement réduit et inséré dans l'oxyde.

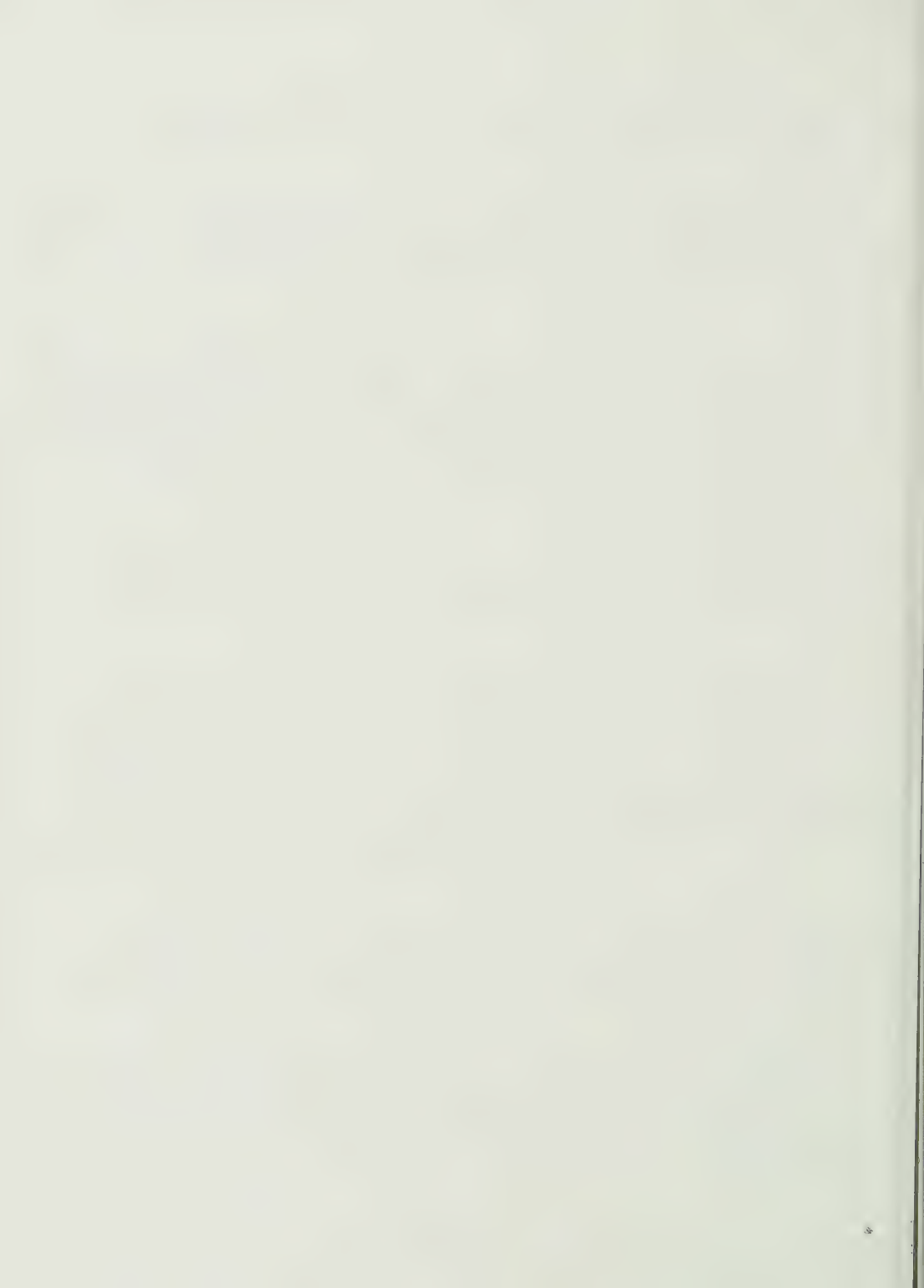
D'autre part. K. HALL (110) considère que les sites, peut être les plus électrophiles, seraient des "sites pairs ayant un trou anion et un trou cation", ce qui est aussi une manière de voir la dissymétrie des charges dues aux liaisons tendues.

Par ailleurs, nous avons été amenés à l'idée qu'entre HIRSCHLER (108) pour qui les sites actifs sont des acides de BRONSTEDT et K. HALL (110) pour qui ce sont des acides de LEWIS, la divergence de vue est moins complète qu'on pourrait le supposer

à première vue si l'on admet que le premier parle de la forme hydratée et le deuxième de la forme anhydre de la liaison tendue.

Notons enfin qu'une dissymétrie de charge peut aussi résulter d'une différence de nature des deux métaux liés à l'oxygène. C'est ce qui doit se produire dans les mélanges d'oxydes en général et dans les silices-alumines en particulier.

S'il est possible d'apporter d'autres arguments en faveur de cette conception du site actif, nous ne pensons pas pour autant être capables de rendre compte de toutes les observations qui ont été faites sur les catalyseurs oxydes. Mais la liaison tendue qui peut exister dans ces oxydes permet comme nous venons de le voir d'interpréter un grand nombre de faits observés.



CONCLUSION

Le travail entrepris avait essentiellement pour but l'étude du craquage catalytique des hydrocarbures par des catalyseurs oxydes et plus particulièrement la déshydrocyclisation du toluène en anthracène car la réaction apparaissait simple et susceptible de fournir des renseignements sur le mode d'action du catalyseur.

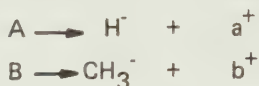
Des expériences préliminaires ont montré la grande complexité du mélange obtenu. Nous avons donc tout d'abord mis au point une méthode sensible d'analyse quantitative des hydrocarbures aromatiques dont le point d'ébullition est compris entre 80 et 350 °C.

L'application de cette technique aux produits de craquage du toluène en phase homogène nous a permis de constater la présence de corps qui n'avaient pas été signalés jusqu'alors, en particulier : le naphthalène, le diphenyl-méthane, le phenyl-toluène et le bitolyle.

Le craquage catalytique a donné lui aussi un mélange très complexe. A côté du benzène, il y a dans ce mélange, du méthane, de l'éthane, de l'éthylène, du propane, des butanes et de nombreux corps aromatiques : éthyl-benzène, ortho-xylène, para et peut-être aussi méta-xylène, propyl-benzène, di-éthyl-benzène, tétra-hydro et di-hydro-naphthalène, naphthalène, α et β - méthyl - naphthalène, diphenyle, diphenyl-méthane, phenyl-toluène, toluyl-toluène, dibenzyle, fluorène, méthyl-fluorène, stilbène, phénanthrène, hydro-anthracène, anthracène et benzyl-naphthalène.

Ces corps ne se forment pas tous directement à partir du toluène. Il existe des séries de transformations qui définissent des familles de corps. Chaque étape d'une telle série fait passer d'un composé de la famille au suivant par une réaction qui peut être de l'un des trois types suivants :

1) Alcoyl-désalcoylation : le catalyseur détermine un échange entre l'hydrogène d'une molécule : (A) et le CH_3 d'une autre : (B). Dans notre cas, (B) est le plus souvent du toluène. Pour ce faire A et B se dissocient l'un et l'autre en deux ions de signes contraires :



Les deux ions provenant d'une même molécule sont formés sous l'effet du dipole qui constitue le site actif grâce à la polarisabilité de la liaison.

La désorption s'effectuant au hasard entraîne l'alcoylation de la molécule A et la désalcoylation corrélative de B.

On explique ainsi les passages :

- toluène $\longrightarrow$ benzène
- toluène $\longrightarrow$ ortho-xylène $\longrightarrow$ triméthyl-benzène $\longrightarrow$ tétra-méthyl-benzène
- toluène $\longrightarrow$ éthyl-benzène $\longrightarrow$ propyl-benzène
- ortho-xylène $\longrightarrow$ di-éthyl-benzène *(ce dernier passage semble se faire en une seule étape, ce qui suppose la mise en jeu simultanée de deux sites actifs voisins).*
- naphthalène $\longrightarrow$ méthyl-naphtalène $\longrightarrow$ di-méthyl-naphtalène

Le toluène étant la source des radicaux alcoyls, l'alcoylation est surtout une méthylation.

2) Condensation des noyaux aromatiques : l'adsorption dissociative très généralement admise fournit une interprétation immédiate de la formation du benzène. De plus, elle permet d'expliquer un autre type de réaction : l'ion positif qui contient le noyau aromatique peut être stabilisé par résonance et réagir sur une molécule neutre (peut-être celle qui a déterminé sa désorption sous forme ionique) ou sur une molécule ionisée sous forme d'un carbanion aromatique ; la réaction est moins probable, les produits sont moins abondants.

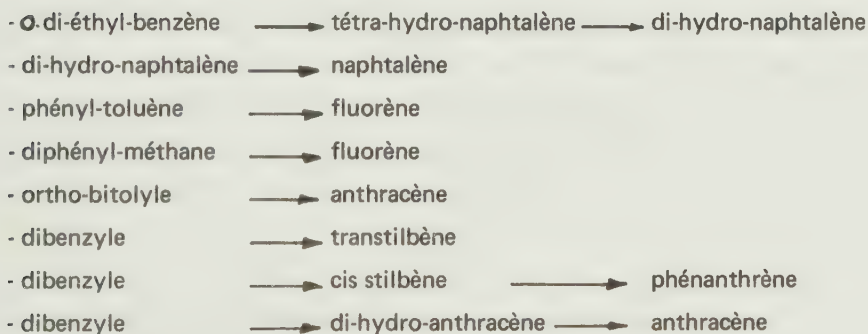
Ce type de réaction est à l'origine de la formation des composés suivants :

a - diphényl-méthane, phényl-toluène, benzyl-toluène, diphényle, bitolyle, dibenzyle à partir du toluène avec formation corrélative de H_2 , CH_4 ou C_2H_6 .

b - diphényle à partir du benzène.

3) Déshydrogénation : quand deux carbones d'une même molécule portant chacun au moins un hydrogène peuvent se rapprocher suffisamment pour qu'une liaison s'établisse entre eux, le catalyseur détermine une déshydrogénation. Il arrache deux atomes d'hydrogène sous forme d'ions de signes opposés. Les deux carbones portent alors des charges de signes contraires et, par suite du rapprochement déterminé par l'adsorption, il s'établit une liaison entre eux.

Ainsi :



Ces trois types de réaction n'ont pas la même probabilité. La déshydrogénation quand elle est possible se fait d'abord. Si, comme c'est le cas pour le toluène, elle ne peut avoir lieu, c'est l'alcoyl-désalcoylation qui se produit ou plus rarement la condensation.

L'étude quantitative des produits formés quand varie la température ou le

temps de contact confirme ces résultats. Elle conduit aussi à la conclusion que des sites privilégiés de la surfaces s'activent progressivement quand la température s'élève. Vers 600-650 °C, tous les sites actifs sont formés sur l'alumine. L'énergie d'activation des sites privilégiés est de l'ordre de 30 à 40 Kcal/mole.

La présence d'imprégnant sur l'alumine détermine l'existence de sites actifs à **de** plus basses températures mais ces derniers peuvent être détruits par élévation de température (Cr_2O_3 au-dessus de 600 °C) ou par réduction de l'oxyde (cas du ZnO). La disparition de l'effet d'imprégnation fait retrouver les valeurs propres à l'alumine.

Pour mettre en évidence l'activation thermique des sites actifs, nous avons montré qu'il se produisait une chimisorption des hydrocarbures sur le catalyseur à partir de 200 °C. A 335 °C, il y a 4.10^{12} sites de chimisorption par cm^2 de surface, ce qui correspond à l'ordre de grandeur donné pour le nombre des sites actifs. Lorsqu'on augmente la température, la chimisorption devient labile et la catalyse commence.

Ces résultats amènent à proposer un modèle selon lequel le site actif est déterminé par le désordre de l'état amorphe de l'oxyde. En conséquence, il apparaît localement des tensions dans le réseau solide aux points où deux aluminiums sont maintenus à une distance supérieure à la distance normale. L'oxygène assurant le pont aluminosilicate est alors dans un état énergétique plus grand que l'oxygène de l'oxyde normal ; une des liaisons au moins est tendue, ce qui crée un dipole.

Une telle conception de site actif permet de proposer des mécanismes satisfaisants d'alcoyl-désalcoylation, de condensation des noyaux aromatiques et de déshydrogénation.

Elle est en accord avec un certain nombre d'observations :

- 1) La disparition de l'activité catalytique observée à la suite du "glowing" ou

auto-incandescence de divers oxydes amorphes. La recristallisation rapide qui se produit alors élimine les désordres dans la structure de l'oxyde ; les sites actifs disparaissent donc.

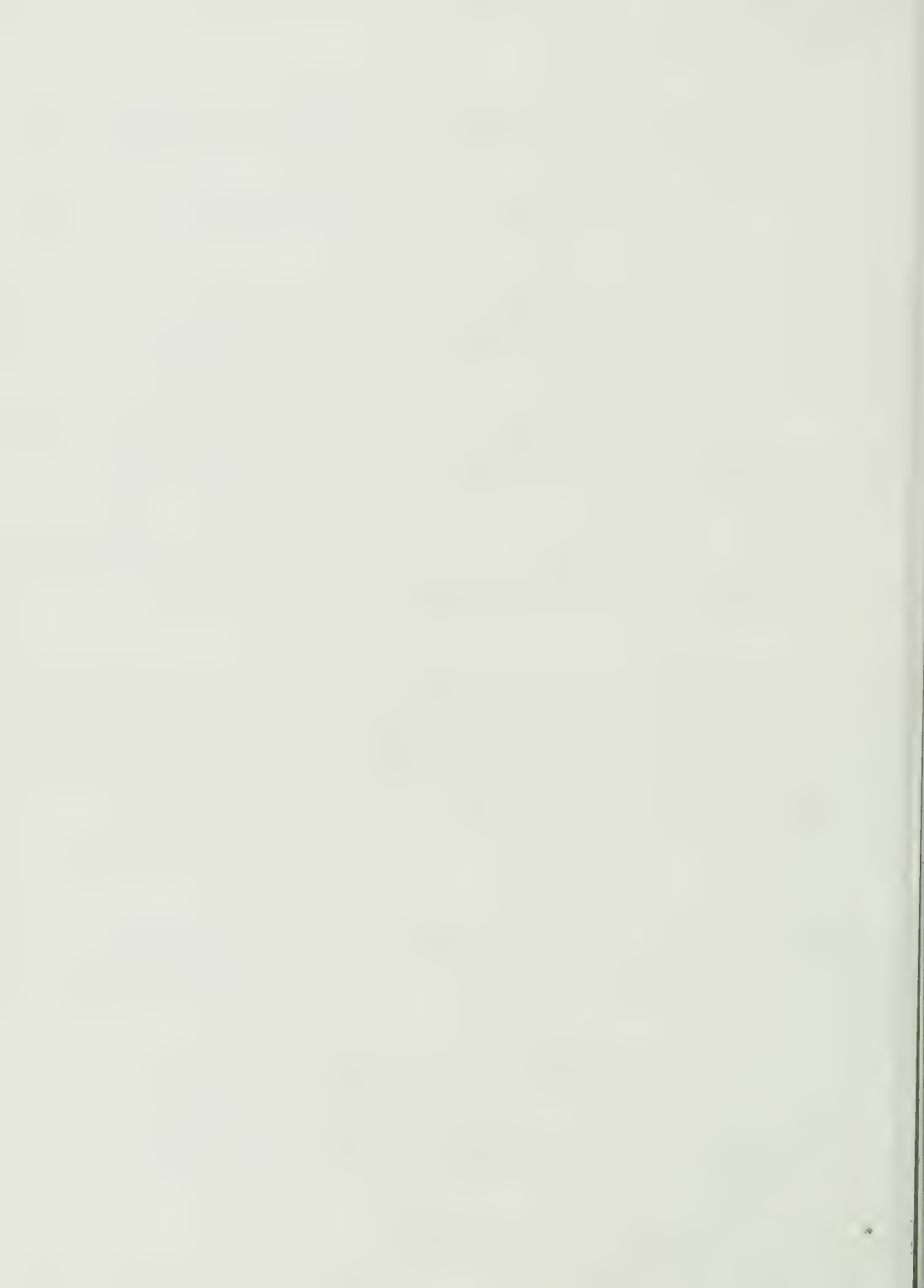
Le vieillissement des catalyseurs de ce type est un phénomène de recristallisation lente.

2) L'activation thermique des catalyseurs : l'élimination des composés chimisorbés sur la surface libère les sites actifs qui peuvent alors jouer leur rôle dans la catalyse.

3) L'accroissement de l'activité catalytique aussitôt après une irradiation des catalyseurs par des rayonnements ionisants et le retour progressif à la normale après l'arrêt de l'irradiation.

4) La catalyse de déshydratation des alcools en alcènes et la formation constatée simultanément de quelques pourcents d'éther.

Nous avons limité le nombre des exemples pour ne pas surcharger notre discussion car l'intérêt de cette conception du site actif n'est pas seulement de permettre une corrélation entre de nombreux phénomènes sans relation connue jusqu'ici, il est surtout de suggérer de nouvelles expériences dont un certain nombre sont actuellement en cours de réalisation.



BIBLIOGRAPHIE

- (1a) A.V. GROSSE, J.M. MAVITY et W.J. MATTOX - *Ind. Engng Chem.* **38**
p. 1041 (1946)
- (1b) A.V. GROSSE, J.C. MORRELL et W.J. MATTOX - *Ind. Engng Chem.* **32**
p. 528 (1940)
- (2) BREVETS EU.:US Patent n^O 2 124 566 - 2 124 567 - 2 124 583 -
2 124 586 -
- (3) W.J. MATTOX, A.V. GROSSE - *J. amer. chem. Soc.* **67** p. 84 (1945)
- (4) A.H. STEINER in "CATALYSIS" - Editeur : P.H. EMMETT - Vol. 4.
p. 529, *Reinhold N.Y.* (1957)
- (5) H. HANSCH - *Chem. Rev.* **52**, p. 353 (1953)
- (6) R.W. WHEATCROFT, Dissertation Univ. Californie (1949)
- (7) J.J. MITCHEL - *J. amer. chem. Soc.* **80**, 5848 (1958)
- (8) H. PINES et C.T. CHEN - *J. org. Chem.* **26**, 1057 (1961)
- (9) H.S. TURNER et R.J. WARNE - *Chem. and Ind. (LONDON)*, p. 364 (1959)
- (10) J.H. SINFELT, H. HURWITZ et J.C. ROHRER - *J. Catalysis* **1**, 481 (1962)
- (11) J.A. FEIGHAN et B.H. DAVIS - *J. Catalysis* **4**, 594 (1965)
- (12) K.P. LAVROSKII, A.L. ROSENTAL'AL, O.K. KHABIBULEVA et
L.V. VERKHOTINA - *Neftekhimya* **7** , n^O 2, p. 163/165 (1967).
- (13) S.R. SERGIENKO, V.D. MEDVEDEVA, P.L. KLIMENKO - *Izvest. Akad.
Nauk Turkm. SSR-Ser. Phys. Tech. Khim. Geol. Nauk* n^O 4, p. 54/56 (1967)
- (14) L. SHUIKIN, L.A. ERIVANSKAYA et AL HSI YANG - *Dokl. Akad. Nauk
SSSR* **133**, 1125/1127 (1960)

- (15) A.T. JAMES et A.J.P. MARTIN - *Biochem. J.* **50**, 679 (1952)
- (16) A.I.M. KEULEMANS et H.M. Mac NAIR in "CHROMATOGRAPHY" -
Editeur : E. HEFTMAN - p. 200 - *Reinhold Publ. Corps N. Y.* (1961)
- (17) A.I.M. KEULEMANS et H.M. Mac NAIR in "CHROMATOGRAPHY" -
Editeur : E. HEFTMAN - p. 178 - *Reinhold Publ. Corps N. Y.* (1961)
- (18) J. TRANCHANT - "MANUEL DE CHROMATOGRAPHIE".
- (19) J. BASTICK - *Thèse NANCY*, p. 20/21 (1958)
- (20) S. BRUNAUER, P.H. EMMETT, E. TELLER - *J. amer. chem. Soc.* **60**,
p. 309 (1938)
- (21) S. BRUNAUER, P.H. EMMETT - *J. amer. chem. Soc.* **59**, p. 310 (1937)
- (22a) C. CLEMENT et R. MONTARNAL - *J. Chim. phys.* **59**, 195 (1962)
- (22b) C. CLEMENT et R. MONTARNAL et P. TRAMBOUZE - *Rev. Inst. Fr.
Pétroles* **17**, 558 (1962)
- (23) C. PIERCE - *J. phys. Chem.* **57**, 149 (1953)
- (24) J.H. DE BOER, B.C. LIPPENS - *J. Catalysis* **4**, (3), 319 (1965)
- (25) M. ROQUES - *Communication personnelle*.
- (26) R.L. EVERY, W.H. WADE et N. HACKERMAN - *J. phys. Chem.* **65**,
937 (1961)
- (27) D. BARTHOMEUF et M. PRETTRE - *C.R. Acad. Sci. (PARIS)* **264**,
Série C, 188 (1967)
- (28) M.R. BASILA - *J. phys. Chem.* **66**, 2223 (1962)
- (29) J.B. PERI - *J. phys. Chem.* **70**, 2937 (1966)
- (30) W.K. LOWEN et E.C. BROGE - *J. phys. Chem.* **16** (1961)
- (31) H.A. BENESI et A.C. JONES - *J. phys. Chem.* **63**, 179 (1959)
- (32) E.V. BALLOU, R.T. BARTH et R.A. FLINN - *J. phys. Chem.* **65**, 1639
(1961)

- (33) J.M. THORP - *J. phys. Chem.* **66**, 1086 (1962)
- (34) J.H. DE BOER, J.M.M. FORTUIN, B.C. LIPPENS et W.H. MEIJS - *J. Catalysis* **2**, 1 (1963)
- (35a) V.I. YAKERSON - *Izvest. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* n° 6, p. 1364 (1967)
- (35b) V.I. YAKERSON et A.M. RUBINSTHEIN - *Izvest. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* n° 6, p. 1367 (1967)
- (36) A.J. LEONARD. F. Van CAUWELAERT et J.J. FRIPIAT - *J. Phys. Chem.* **71**, 695, (1967)
- (37) R.E. MARDALEISHVILI et S.N. KHADZHIEV - *Vestn. Mosk. Univ. Ser. II*, **22**, n° 3, 92 (1967)
- (38) M. BAVEREZ - *Thèse NANCY* (1966)
- (39) S. Yu. ELOVICH et G.M. ZHABROROVA - *Zh. Fiz. Khim.* **13**, 1761 (1939)
- (40) Ya. ZELDOVICH - *Acta. Physic. Chim. URSS*, **1**, 449 (1934)
- (41) S. ROGINSKII et Ya. ZELDOVICH - *Acta. Physic Chim URSS*, **1**, 554 (1934)
- (42) H.A. TAYLOR et N. THON - *J. amer. chem. Soc.* **74**, 4169 (1952)
- (43) Mc LINTOCK - *Nature* **216**, n° 5167, 1204 (1967)
- (44) M. BAVEREZ et J. BASTICK - *Bull. Soc. Chim.* 4070 (1967)
- (45) M. CASTAGNÉ - *Communication personnelle & Thèse NANCY* 1969.
- (46) M. SZWARC - *Chem. Rev.* **47**, 75 (1948)
- (47) M. SZWARC - *J. chem. Phys.* **16**, 128 (1948)
- (48) M. SZWARC et J.S. ROBERTS - *J. chem. Phys.* **16**, 609 (1948)
- (49) M. SZWARC et J.S. ROBERTS - *J. chem. Phys.* **16**, 981 (1948)
- (50) par exemple S.W. BENSON in "THE FOUNDATIONS OF CHEMICAL KINETICS"
Mc GRAW HILL, 350 (1960)
- (51a) D.O. SCHLISSER et D.P. STEVENSON - *J. Chem. Phys.* **22**, 151 (1954)

- (51b) T.ILICHEEV - *J. appl. Chem. (URSS)* **12**, 741 (1939)
- (52) G. GLOCKLER - *J. chem. Phys.* **21**, 1242 (1953)
- (53) Th. DOEHAERD, P. GOLDFINGER, F. WALBROEK - *J. chem. Phys.* **20**, 757 (1952)
- (54) C. HORREX et coll. - *Discuss. Faraday Soc.* **10**, 232 (1954)
- (55) J. MASSARDIER, C. NACCACHE, G. DALMAI et B. IMELIK - *C. R. Acad. Sci. PARIS, Série C*, **268**, 1642 (1969)
- (56) H.P. LEFTIN - *J. phys. Chem.* **64**, 1714 (1960)
- (57) H.P. LEFTIN - *Actes 2ème Congrès International de Catalyse* - Edit. TECHNIP (PARIS) , 1353/1371 (1961)
- (58) H.P. LEFTIN, M.C. HOBSON et J.S. LEIGH - *J. phys. Chem.* **66**, 1214 (1962)
- (59) H.P. LEFTIN, W. KEITH HALL - *J. Phys. Chem.* **66**, 1457 (1962)
- (60) D.S. Mac IVER, R.C. ZABOR et P.H. EMMETT - *J. phys. Chem.* **63**, 484 (1959)
- (61) H.P. LEFTIN - *J. phys. Chem.* **64**, 1714 (1960)
- (62) A.N. WEBB - *Actes 2ème Congrès International de Catalyse* - Edit. TECHNIP (PARIS), **1**, 1289 (1961)
- (63) J.I. FOGO - *J. phys. Chem.* **65**, 1919 (1961)
- (64) J.P. FERDRIN et A. FRAMENT - *Résultats non publiés*
- (65) E.W. THIELE - *Ind. Engng. Chem.* **31**, 916 (1939)
- (66) A. WHEELER - a) *Advances in Catalysis Acad. Press N. Y.* **3**, 249 (1951)
b) *Z. anal. Chem.* **B. 170**, 219 (1959)
- (67a) B. PULLMAN - *J. Chim. Phys.* **55**, 396 (1958)
- (67b) R. BATTACHARYA et M. DAS - *J. Chim. Phys.* **57**, 947 (1960)
- (68a) A. RON, M. FOLMAN et S. SCHEPPO - *J. Chem. Phys.* **36**, 2449 (1962)
- (68b) G.A. GALKIN, A.V. KISELEV et V. LYGIN - *Russ J. Phys. Chem. (trad. en Anglais)* **36** 951 (1962) et *Trans. Faraday Soc.* **60**, 431 (1964)

- (69) E. CREMER - a) *Angew. Chem.* **71**, 512 (1959)
 b) *Z. anal. Chem.* **B 170**, 219 (1959)
- (70) F. WOLF et H. BEYER - *Chem. Techn.* **11**, 142 (1959)
- (71) in "LES CARBONES" - *G.F.E.C. Masson PARIS* - tome 2, 79 (1965)
- (72) H. AMARIGLIO - *Surface Science* **12**, p. 62/74 (1968)
- (73a) S.A. GREENE et H.E. RAY - *Anal. Chem.* **29**, 569 (1957)
- (73b) S.A. GREENE et H. PUST - *J. phys. Chem.* **62**, 55 (1958)
- (74) in "LES CARBONES" - *G.F.E.C. Masson PARIS* - tome 2, 51 (1965)
- (75) R.C. ARCHIBALD et R.D. MOSELY - *J. Catalysis* **2**, 131 (1963)
- (76) H.L. HODGSON et J.H. RALEY - *J. Catalysis* **4**, 6 (1965)
- (77) D.M. BROUWER - *J. Catalysis* **1**, 372 (1962)
- (78) W.K. HALL - *J. Catalysis* **1**, 53 (1962)
- (79) J.J. RODNEY et R.C. PINK - *Trans. Faraday Soc.* **58**, 1632 (1962)
- (80) H.P. LEFTIN et W.K. HALL - *Actes 2ème Congrès International Catalyse TECHNIP PARIS* **1**, 1353 (1961)
- (81) H.W. KOHN et E.H. TAYLOR - *J. phys. Chem.* **63**, 966 (1959)
- (82) J. BARRIOL "LA CONSTITUTION DES MOLECULES" - Edit : GAUTHIERS VILLARS (PARIS) 115 (1958)
- (83) W.A. LAZIER et J.V. VAUGHEN - *J. amer. chem. Soc.* **54**, 3080 (1932)
- (84) S. BRUNAUER et P.H. EMMETT - *J. amer. chem. Soc.* **59**, 2682 (1937)
- (85) J. BOHM - *Z. anorg. allg. Chem.* **149**, 217 (1926)
- (86) L. WÖHLER - *Kolloid Z.* **38**, 97 (1926)
- (87a) H.W. KOHN - *J. phys. Chem.* **63**, 500 (1959)
- (87b) H.W. KOHN - *J. phys. Chem.* **63**, 966 (1959)
- (88) P.H. GRAHAM - *J. phys. Chem.* **66**, 510 (1962)

- (89a) H.W. KOHN - *J. phys. Chem.* **66**, 1017 (1962)
- (89b) H.W. KOHN - *J. phys. Chem.* **66**, 1135 (1962)
- (90a) R.R. HENTZ - *J. phys. Chem.* **66**, 1625 (1962)
- (90b) R.R. HENTZ - *J. phys. Chem.* **66**, 2714 (1962)
- (91) H.W. KOHN et E.H. TAYLOR - *J. Catalysis* **2**, 32 (1963)
- (92) H.W. KOHN - *J. Catalysis* **2**, 208 (1963)
- (93) Yu. A. MISHCHENKO et G.K. BOR'YESKOV - *Kin. et Kat.* **6**, n° 5, 777 (1965)
- (94) G.I.K. ACRES, D.D. ELEY et J.M. TRILLO - *J. Catalysis* **4**, 12 (1965)
- (95) M. SPIVACK, W.H. CROPPER et J.S. DRANOFF - *Inst. J. Appl. Radio Isot.* **18**, 145 (1967)
- (96) N.H. SAGERT et P.J. DYNE - *Canad. J. Chem.* **45**, n° 6, 615 (1967)
- (97) N.J. STEVENS, E.A. MASON et A.C. REID - *J. Phys. Chem.* **66**, 2613 (1962)
- (98) W. FILLERKERSTON, Th. LELAND - *J. Catalysis* **2**, 87 (1963)
- (99) J.H. HUNSFORD et Th. LELAND - *J. phys. Chem.* **66**, 2591 (1962)
- (100) R.J. MIKOVSKY et P.B. WEISZ - *J. Catalysis* **1**, 345 (1962)
- (101) G.M. SCHWAB et A. KONRAD - *J. Catalysis* **3**, 274 (1964)
- (102) D.B. ROSENBLATT et G.J. DIENES - *J. Catalysis* **4**, 271 (1965)
- (103) L.H. GEVAERT et R.E. JERVIS - *J. Catalysis* **6**, 200 (1966)
- (104) R.F. WENZEL et Y.W. KIM - *Phys. Rev.* **156**, n° 2, 356 (1967)
- (105) D.J.C. YATES et J.P. LUCCHESI - *J. Chem. Phys.* **35**, 243 (1961)
- (106) A.A. BALANDIN et D. ROZHDESTVENSKAYA - *Russ. J. Phys. Chem.* **34**, 642 (1960)
- (107a) C.A. GUDERJAHN, D.A. PAINTER, R.E. BERGHAUSEN et R.J. GOOD, *J. phys. Chem.* **63**, 2066 (1959)

- (107b) E.B. CORNELIUS, T.H. MILLIKEN, G.A. MILLS, A.G. OBALD - *J. phys. Chem.* **59**, 809 (1955)
- (108) A.E. HIRSCHLER - *J. Catalysis* **5**, 390 (1966)
- (109) I.V. KRYLOVA, M.N. DANCHEVSKAYA et N.I. KOBOZEV - *Zhur. Fiz. Khim*, **29**, 1684 (1955)
- (110) W.K. HALL - *J. Catalysis* **5**, 544 (1966)
- (111) L.A. ERREDE et J.P. CASSIDY - *J. amer. chem. Soc.* **82**, 3653 (1960)

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - APPAREIL ET MODE OPERATOIRE	7
I.1. Dispositif de craquage et de catalyse	7
I.2. Le chromatographe	9
I.3. Analyse qualitative	11
I.4. Analyse quantitative	15
CHAPITRE II - LES CATALYSEURS	19
II.1. Préparation des catalyseurs	19
II.2. Caractéristiques physico-chimiques	20
II.2.1. Surface	20
II.2.2. Répartition des pores	22
II.2.3. L'eau sur l'alumine activée	23
CHAPITRE III - LE CRAQUAGE - RESULTATS EXPERIMENTAUX	35
III.1. Action catalytique de l'alumine seule - Influence de la température ..	36
III.1.1. Craquage homogène	36
III.1.2. Craquage en présence d'alumine	38
III.1.3. Comparaison des deux types de craquage	42
III.2. Action catalytique de l'alumine imprégnée - Influence de la température	42
III.2.1. Craquage en présence d'alumine imprégnée de Cr_2O_3	44
III.2.2. Craquage en présence d'alumine imprégnée de ZnO	47
III.2.3. Comparaison des résultats	50
III.3. Influence du temps de passage	56

	Pages
CHAPITRE IV - LE CRAQUAGE - INTERPRETATION DES RESULTATS	
RESULTATS	61
IV.1. Le craquage thermique en phase homogène	61
IV.2. Le craquage catalytique	70
IV.2.1. Etude de l'analyse qualitative	71
IV.2.2. Etude de l'analyse quantitative	81
CHAPITRE V - INTERACTION DES HYDROCARBURES AVEC LE CATALYSEUR - ETUDE CHROMATOGRAPHIQUE	99
V.1. Mesure des chaleurs d'adsorption	99
V.1.1. Théorie	99
V.1.2. Résultats expérimentaux	103
V.2. Mise en évidence d'une chimisorption	106
V.2.1. Paramètres de la chimisorption	107
V.2.2. Résultats expérimentaux	111
<i>V.2.2.1. Comportement de la colonne lors de la montée en température</i>	112
<i>V.2.2.2. La chimisorption à 335° C</i>	115
V.2.3. Nombre de sites actifs de l'alumine	117
CHAPITRE VI - LES SITES ACTIFS	119
VI.1. Structure et formation des sites actifs	119
VI.1.1. Structure	119
VI.1.2. Formation des sites actifs	124
VI.2. Propriétés des sites actifs	124
CONCLUSION	133
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	139
TABLE DES MATIERES	146

Nom de l'Etudiant : André FRAMENT

Nature de la thèse : DOCTORAT D'ETAT

"Contribution à l'étude de la pyrolyse catalytique des hydrocarbures aromatiques : le craquage du toluène en présence d'alumine, imprégnée ou non."

Vu, Approuvé
et Permis d'Imprimer
NANCY, le 27 Mai 1970

Le DOYEN

J. AUBRY

Achevé d'imprimer le 4 Juin 1970
à l'Imprimerie J. RUBRECHT
3, rue Jeannot - NANCY

THE JOURNAL OF THE

ROYAL SOCIETY OF MEDICINE

AND THE LANCET
PUBLISHED WEEKLY
BY THE LANCET PUBLISHING CO., LTD.
11, BEDFORD SQUARE, LONDON, W.C.1

Subscription price, 10s. 6d. per annum in advance.
Single copies, 2s. 6d. per copy.
Advertisements, 10s. per line per week.

Subscription price, 10s. 6d. per annum in advance.
Single copies, 2s. 6d. per copy.
Advertisements, 10s. per line per week.

Subscription price, 10s. 6d. per annum in advance.
Single copies, 2s. 6d. per copy.
Advertisements, 10s. per line per week.

Subscription price, 10s. 6d. per annum in advance.
Single copies, 2s. 6d. per copy.
Advertisements, 10s. per line per week.

